Technische Elektrochemie.

Von

Dr. **Jean Billiter**
a. o. Professor an der Universität Wien.

IV. Band.

Elektrische Oefen

Mit 192 Abbildungen im Text.

Halle (Saale).
Verlag von Wilhelm Knapp.
1928.

Vorwort.

Mit der Beschreibung der elektrothermischen Prozesse in diesem Bande schließe ich mein Werk über technische Elektrochemie ab Es wird vielleicht befremden, daß ich die Beschreibung metallurgischer Prozesse (Elektrostahl, Silizium, Zink u. s. f.), welche im großen Maßstabe in elektrischen Öfen durchgefuhrt werden, hier nicht aufgenommen habe. Ich konnte mir diese Beschrankung auferlegen, weil es sich bei den ausgeschiedenen Gegenstanden um Spezialzweige handelt, welche, wie ich erfahre, gegenwartig von mehreren versierten Fachleuten literarisch bearbeitet werden.

Der Vollstandigkeit zuliebe habe ich im vorliegenden Bande, wie in den vorangegangenen, auch Prozesse (vor allem CS_2- und P-Erzeugung) und Einzelheiten besprechen mussen, welche ich nicht alle aus eigener Anschauung oder zumindest von gründlicher experimenteller Untersuchung her kenne. Es handelt sich aber hier wie dort doch nur um Ausnahmen. Die technische Elektrochemie umfaßt eben heute schon ein so umfangreiches Gebiet, daß einer allein kaum allen ihren Entwicklungsstadien fortlaufend folgen kann, zumal da viele derselben geheim gehalten werden Wie lebenskraftig und wichtig sie geworden ist und welche eminente wirtschaftliche Bedeutung sie erlangt hat, wird aus diesem, wie aus den ersten Banden, jedem wohl deutlich werden

Wien, Fruhjahr 1928.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Alle großen, alle bedeutenden Neuerungen und Ereignisse haben ihre Vorläufer gehabt, aber sie sind doch stets auf einzelne zurückzuführen, welche ihnen Richtung gegeben haben und von denen die Bewegung ausgegangen ist. So ist auch die Einführung der Elektrothermie ursprünglich das Werk weniger gewesen und die Namen, von welchem sie ausging, sind: Henri Moissan, Bullier (seines Assistenten), sowie T. L. Willson. Andere sind ihnen gefolgt, unter denen Edward Goodrich Acheson besonders hervorzuheben ist, auf metallurgischem Gebiete Héroult, Kjellin, in der Anwendung auf Gasreaktionen Birkeland, Eyde, die Gebrüder Pauling usw.

Die Schule geht von einzelnen aus, aber ihre Ausgestaltung erfährt sie durch viele und gerade auf technischem Gebiete, auf welchem es auch so sehr auf die Durchbildung des Details ankommt, ist die gesammelte Kleinarbeit der vielen, deren Großteil freilich meist ungenannt bleibt, oft ausschlaggebend und für die praktische Verwirklichung entscheidend.

Mit überstürztem Eifer geht man oft an neue technische Prozesse heran, sucht sie mit ungeduldigem Optimismus ins Werk zu setzen, ohne auch nur hinreichende Versuche durch längere Zeitdauer in angemessenen Dimensionen ausgeführt zu haben. Da gibt es unliebsame Überraschungen, Störungen und Nebenerscheinungen, welche die Durchführbarkeit des Prozesses in fabrikatorischem Maße in Frage zu stellen scheinen. Dem ersten Feuereifer folgt dann leicht die Enttäuschung, dem unberechtigten, maßlosen Optimismus ein übertriebener Pessimismus, über welchen nur systematische, zielbewußte und unermüdliche Arbeit hinwegführt. Diesen Werdegang hat z. B. die Karbid-Industrie, wie viele andere durchgemacht und sie ist doch nach einer harten Krise zu einer mächtigen Industrie erblüht. Jede neuartige Arbeitsweise stellt den Techniker vor neue Probleme, die er meist erst im Laufe der Zeit richtig erkennt und einzuschätzen weiß, die Technik und Methodik der neuartigen Heizung, die Arbeitsweise bei hohen Temperaturen mußte erst erlernt und auf vielfache Art erprobt werden, ehe es gelingen konnte, die Öfen richtig zu bauen und zu betreiben.

Die Möglichkeit, höhere Temperaturen zu erzielen als bisher, hat ja den Ausgangspunkt und den Anstoß zur Ausbildung der Elektrothermie gegeben.

Die in der Technik durch Verbrennungsprozesse erreichten höchsten Temperaturen überschreiten bei Prozessen, welche man in größerem Maßstabe ausführt, kaum 1600 Grad, und nur in kleinen Einheiten (z. B. bei der

Schmelze von Platin, eines Metalls, dessen Schmelzpunkt bei 1700 Grad liegt) gelingt es, diese Grenze um ein geringes zu überschreiten.

Durch elektrische Erhitzung erreicht man aber leicht Temperaturen von mehr wie 2000, ja, von 3000 Grad, bei Gasreaktionen gar solche von 3500 Grad und darüber.

Dadurch ist es möglich geworden, chemische Prozesse, welche vordem nicht ausgeführt werden konnten, weil sie bei zu hohen Temperaturen vor sich gehen, ja Reaktionen, welche unbekannt geblieben waren, ehe man es verstand genügend hohe Temperaturen herzustellen, industriell nutzbar zu machen und dem Wirtschaftsleben neue Materiale, wie Kalziumkarbid und seine wertvollen Derivate, ferner Karborundum, Ferrosilizium usw. zuzuführen, wichtige, früher schwer, industriell aber damals noch gar nicht gewinnbare Produkte, wie Salpetersäure, auf neuem Wege zu erzeugen u. dgl. m.

Damit ist die große Bedeutung der Elektrothermie für die chemische Technologie noch nicht erschöpft. Es zeigte sich nämlich bald, daß man auf elektrothermischem Wege nicht nur Neues schaffen kann, sondern, daß man auch in vielen Fällen das bisher Geübte elektrothermisch auf vorteilhaftere Art ausführen kann wie bisher. Die Möglichkeit, die Energiezufuhr auf einen Punkt stärker konzentrieren zu können und höhere Temperaturen erreichen zu können, wie bisher, bildet ja nicht die einzige Besonderheit der Erhitzung auf elektrischem Wege, wenn sie es auch war, welche zuerst ins Auge fiel, sie weist auch sonst viele Unterschiede auf, von welchen sich technisch Nutzen ziehen läßt.

So setzt die Heizung mittels Brennmaterial voraus, daß man dieses in fester, flüssiger, oder in Gasform zuführt, sie ist also mit einem Massentransport verbunden, welcher bei der elektrischen Erhitzung ganz in Fortfall kommt. Man ist also hinsichtlich der Aufstellung elektrothermischer Anlagen nicht mehr an Orte gebunden, an welchen der Bezug von Heizmaterial relativ billig ist, sondern kann die Fabriken überall dort aufstellen, wo elektrische Kraft unter günstigen Bedingungen erhältlich ist, und die Voraussetzungen für eine Fabrikation im übrigen gegeben sind. Die Leichtigkeit, mit welcher sich elektrische Energie fortleiten läßt, erhöht dadurch das örtliche Anwendungsgebiet.

Der Fortfall jeder Brennmaterialzufuhr bringt aber auch Vorteile methodischer Art mit sich.

Bei der Heizung mit Brennstoff kann zwar das Brennmaterial im Reaktionsraume selbst verbrannt werden (Heizung mit „kurzer" Flamme, z. B. im Hochofen), doch gehört dies zu den Ausnahmen, gewöhnlich wird die Heizung von außen vorgenommen und dringt erst durch die Gefäßwände bis an den Ort der Reaktion. Man verschwendet dabei nicht nur viel Wärmeenergie auf die Heizung überflüssigen Materials, sondern nutzt viele Apparatteile, z. B. die Gefäße, durch hohe Erhitzung ab, welcher man sie wohl oder übel unterwerfen muß, ohne daß dies für den Prozeß selbst notwendig wäre. Diese Abnützung der Gefäßwände usw. hat oft genug gewisse chemische Prozesse, welche bei höherer, wenn auch nicht allzuhoher Temperatur ausgeführt werden, oder solche, bei welchem das Material der Gefäße chemisch zu rasch angegriffen wird, technisch unausführbar gemacht oder zumindest sehr verteuert.

Die elektrische Heizung wird von innen aus vorgenommen, die Reaktionszone kann fast immer weit genug von den Gefäßwänden gehalten werden, daß diese keiner starken Erhitzung mehr unterworfen werden, die eigentlichen Wände des Reaktionsherdes bildet dann das Beschickungsmaterial selbst. Diese Raumbegrenzung einer Erhitzung, welche ohne stofflichen Umsatz, sondern durch bloße Energieumwandlung erfolgt, weist praktisch viele Vorzüge auf. Man kann Reaktionen ausführen, ohne das Produkt durch fremde Beimengungen (die etwa im Brennmaterial, den Heizgasen usw. enthalten sind) zu verunreinigen, ohne befürchten zu müssen, daß es durch Wechselwirkung mit dem Material der Gefäßwände mit Fremdkörpern vermengt wird usw., kann also die Produkte in Reinheits- und Qualitätsgraden herstellen, welche früher unerreichbar waren und die genaue Zusammensetzung des Produktes aus der Zusammensetzung der Beschickung vorausberechnen, ohne daß dem Zufall ein weiter Spielraum gegeben wäre, ohne daß man von der größeren oder geringeren Geschicklichkeit des Personals abhängig wäre usw. Die Verunreinigungen des Produktes durch die Elektroden — dem einzigen Material, welches man einführt — können, seitdem es gelingt, Elektroden bester Qualität zu erzeugen, meist ganz vernachlässigt werden, zudem lassen sich gewisse Prozesse durch elektrische Induktionsheizung, also ganz ohne Elektroden durchführen.

Diese Lokalisierung der Erhitzung, welche die Wandungen vor Zerstörung, das Produkt vor chemischen Einwirkungen schützt usw., ist vor allem aber auch außerordentlich ökonomisch, weil sie die Wärmeverluste auf ein Mindestmaß einschränkt, und dies ist in vielen Fällen geradzu entscheidend für die Anwendbarkeit elektrothermischer Methoden. Teurer ist ja die aus elektrischer Energie gewonnene Kalorie fast immer

Die Umsetzung elektrischer, in kalorische Energie erfolgt nach dem Jouleschen Gesetz quantitativ u. zw., proportional der Zeit dem Widerstand der Leitung und dem Quadrat der Stromintensität. Es gelten also folgende Gleichungen

$$Q = C \cdot i^2 w t = C e i t,$$

wo Q die erzeugte Wärmemenge in Grammkalorien, i die Stromstärke in Ampère, w den Widerstand in Ohm, e die Spannung in Volt und t die Zeitdauer in Sekunden ausdrückt. C ist eine Konstante, welche bei Einsetzen der genannten Maßeinheiten den Wert von 0,24 besitzt.

Somit ist das kalorische Äquivalent einer Wattstunde

$$Q = 0{,}24 \cdot 1 \cdot 3600 = 864 \text{ Grammkalorien.}$$

Daraus berechnet sich das Äquivalent:

einer Pferdekraftstunde (1 PS = 736 Watt	636 kg/kal
„ Kilowattstunde	864 „
eines Pferdekraftjahrs (8760 Stunden) .	5 571 360 „
„ Kilowattjahres	7 468 440 „

Das Wärme-Äquivalent eines Kilowattjahres entspricht also ungefähr dem Wärmeinhalt einer Tonne Kohle. Nun kostet ein Kilowattjahr, je nachdem, ob billigere, oder teuere Wasserkraft zur Verfügung steht, 20 bis 100 Mk.,

Schmelze von Platin, eines Metalls, dessen Schmelzpunkt bei 1700 Grad liegt) gelingt es, diese Grenze um ein geringes zu überschreiten.

Durch elektrische Erhitzung erreicht man aber leicht Temperaturen von mehr wie 2000, ja, von 3000 Grad, bei Gasreaktionen gar solche von 3500 Grad und darüber.

Dadurch ist es möglich geworden, chemische Prozesse, welche vordem nicht ausgeführt werden konnten, weil sie bei zu hohen Temperaturen vor sich gehen, ja Reaktionen, welche unbekannt geblieben waren, ehe man es verstand genügend hohe Temperaturen herzustellen, industriell nutzbar zu machen und dem Wirtschaftsleben neue Materiale, wie Kalziumkarbid und seine wertvollen Derivate, ferner Karborundum, Ferrosilizium usw. zuzuführen, wichtige, früher schwer, industriell aber damals noch gar nicht gewinnbare Produkte, wie Salpetersäure, auf neuem Wege zu erzeugen u. dgl. m.

Damit ist die große Bedeutung der Elektrothermie für die chemische Technologie noch nicht erschöpft. Es zeigte sich nämlich bald, daß man auf elektrothermischem Wege nicht nur Neues schaffen kann, sondern, daß man auch in vielen Fällen das bisher Geübte elektrothermisch auf vorteilhaftere Art ausführen kann wie bisher. Die Möglichkeit, die Energiezufuhr auf einen Punkt stärker konzentrieren zu können und höhere Temperaturen erreichen zu können, wie bisher, bildet ja nicht die einzige Besonderheit der Erhitzung auf elektrischem Wege, wenn sie es auch war, welche zuerst ins Auge fiel, sie weist auch sonst viele Unterschiede auf, von welchen sich technisch Nutzen ziehen läßt.

So setzt die Heizung mittels Brennmaterial voraus, daß man dieses in fester, flüssiger, oder in Gasform zuführt, sie ist also mit einem Massentransport verbunden, welcher bei der elektrischen Erhitzung ganz in Fortfall kommt. Man ist also hinsichtlich der Aufstellung elektrothermischer Anlagen nicht mehr an Orte gebunden, an welchen der Bezug von Heizmaterial relativ billig ist, sondern kann die Fabriken überall dort aufstellen, wo elektrische Kraft unter günstigen Bedingungen erhältlich ist, und die Voraussetzungen für eine Fabrikation im übrigen gegeben sind. Die Leichtigkeit, mit welcher sich elektrische Energie fortleiten läßt, erhöht dadurch das örtliche Anwendungsgebiet.

Der Fortfall jeder Brennmaterialzufuhr bringt aber auch Vorteile methodischer Art mit sich.

Bei der Heizung mit Brennstoff kann zwar das Brennmaterial im Reaktionsraume selbst verbrannt werden (Heizung mit „kurzer" Flamme, z. B. im Hochofen), doch gehört dies zu den Ausnahmen, gewöhnlich wird die Heizung von außen vorgenommen und dringt erst durch die Gefäßwände bis an den Ort der Reaktion. Man verschwendet dabei nicht nur viel Wärmeenergie auf die Heizung überflüssigen Materials, sondern nutzt viele Apparatteile, z. B. die Gefäße, durch hohe Erhitzung ab, welcher man sie wohl oder übel unterwerfen muß, ohne daß dies für den Prozeß selbst notwendig wäre. Diese Abnutzung der Gefäßwände usw. hat oft genug gewisse chemische Prozesse, welche bei höherer, wenn auch nicht allzuhoher Temperatur ausgeführt werden, oder solche, bei welchem das Material der Gefäße chemisch zu rasch angegriffen wird, technisch unausführbar gemacht oder zumindest sehr verteuert.

Die elektrische Heizung wird von innen aus vorgenommen, die Reaktionszone kann fast immer weit genug von den Gefäßwänden gehalten werden, daß diese keiner starken Erhitzung mehr unterworfen werden, die eigentlichen Wände des Reaktionsherdes bildet dann das Beschickungsmaterial selbst. Diese Raumbegrenzung einer Erhitzung, welche ohne stofflichen Umsatz, sondern durch bloße Energieumwandlung erfolgt, weist praktisch viele Vorzüge auf. Man kann Reaktionen ausführen, ohne das Produkt durch fremde Beimengungen (die etwa im Brennmaterial, den Heizgasen usw. enthalten sind) zu verunreinigen, ohne befürchten zu müssen, daß es durch Wechselwirkung mit dem Material der Gefäßwände mit Fremdkörpern vermengt wird usw., kann also die Produkte in Reinheits- und Qualitätsgraden herstellen, welche früher unerreichbar waren und die genaue Zusammensetzung des Produktes aus der Zusammensetzung der Beschickung vorausberechnen, ohne daß dem Zufall ein weiter Spielraum gegeben wäre, ohne daß man von der größeren oder geringeren Geschicklichkeit des Personals abhängig wäre usw. Die Verunreinigungen des Produktes durch die Elektroden — dem einzigen Material, welches man einführt — können, seitdem es gelingt, Elektroden bester Qualität zu erzeugen, meist ganz vernachlässigt werden, zudem lassen sich gewisse Prozesse durch elektrische Induktionsheizung, also ganz ohne Elektroden durchführen.

Diese Lokalisierung der Erhitzung, welche die Wandungen vor Zerstörung, das Produkt vor chemischen Einwirkungen schützt usw., ist vor allem aber auch außerordentlich ökonomisch, weil sie die Wärmeverluste auf ein Mindestmaß einschränkt, und dies ist in vielen Fällen geradezu entscheidend für die Anwendbarkeit elektrothermischer Methoden. Teurer ist ja die aus elektrischer Energie gewonnene Kalorie fast immer.

Die Umsetzung elektrischer, in kalorische Energie erfolgt nach dem Jouleschen Gesetz quantitativ u. zw., proportional der Zeit dem Widerstand der Leitung und dem Quadrat der Stromintensität. Es gelten also folgende Gleichungen:

$$Q = C \cdot i^2 w t = C e i t,$$

wo Q die erzeugte Wärmemenge in Grammkalorien, i die Stromstärke in Ampère, w den Widerstand in Ohm, e die Spannung in Volt und t die Zeitdauer in Sekunden ausdrückt. C ist eine Konstante, welche bei Einsetzen der genannten Maßeinheiten den Wert von 0,24 besitzt.

Somit ist das kalorische Äquivalent einer Wattstunde

$$Q = 0{,}24 \cdot 1 \cdot 3600 = 864 \text{ Grammkalorien.}$$

Daraus berechnet sich das Äquivalent

einer Pferdekraftstunde (1 PS = 736 Watt)	636 kg/kal
„ Kilowattstunde	864 „
eines Pferdekraftjahrs (8760 Stunden) .	5 571 360 „
„ Kilowattjahres	7 468 440 „

Das Wärme-Äquivalent eines Kilowattjahres entspricht also ungefähr dem Wärmeinhalt einer Tonne Kohle. Nun kostet ein Kilowattjahr, je nachdem, ob billigere, oder teuere Wasserkraft zur Verfügung steht, 20 bis 100 Mk.,

aus Braunkohle 100 bis 150 Mk. Diese Preise sind Vorkriegspreise[1] und sind entsprechenden damaligen Kosten von 1 Tonne Kohle mit ca 7500 Kalorien entgegenzuhalten, welche damals etwa 14 Mk. betrugen, örtlich aber bis auf etwa 20 Mk. steigen konnten. Heute sind die Kohlenpreise im Verhältnis höhere.

Selbst die billigsten Wasserkräfte bleiben eher wohl noch teurer als die billigsten Kohlen, die elektrische Heizung kann also mit der Heizung durch billige Heizmateriale bei der Ausführung eines und desselben Prozesses nur dann wirtschaftlich in Konkurrenz treten, wenn sie mit wesentlich geringeren Wärmeverlusten verknüpft ist, oder Ersparnisse anderer Art bringt (z. B. beim Verschleiß der Heizgefäße, Retorten usw.), welche den Mehraufwand der Heizkosten wettmachen. Die Fälle, in welchen die elektrische Heizung der Brennstoffheizung bei der Herstellung ein und desselben Produktes vorgezogen wird, sind deshalb ziemlich vereinzelt geblieben, doch werden wir im folgenden Beispiele kennen lernen, wo die Elektrothermie sich dennoch bei der Ausführung derartiger Prozesse dauernd und allgemein eingebürgert hat. Ihre Hauptanwendung findet sie aber auf dem Gebiete hoher Temperaturen und für Raffinierungsprozesse, also zur Durchführung von Reaktionen, die entweder überhaupt nicht auf andre Weise technisch durchführbar sind, oder dabei Produkte von geringerer Qualität oder geringerem Reinheitsgrade liefern. Diese Anwendungsgebiete sind aber groß geworden. Das rasche Tempo, mit welchem sich technische Neuerungen, die unleugbare Vorteile aufweisen, in unserm Zeitalter durchsetzen, hat dazu geführt, daß die Elektrothermie, welche vor kaum dreißig Jahren noch den Gegenstand erster Versuche bildete, heute ein ansehnlicher, mächtiger Industriezweig geworden ist, welcher in steter Ausbildung und Ausbreitung begriffen ist und einen wichtigen Faktor im Wirtschaftsleben bildet.

Der Möglichkeiten, elektrische in thermische Energie überzuführen, gibt es viele. Wenn sie auch alle schließlich darauf hinausgehen, daß die auftretende Joulesche Wärme als Heizquelle dient, kann diese Joulesche Wärme doch auf so mannigfaltige Art erzeugt werden, daß es schwer gelingt, alle ausführbaren, oder auch nur alle technisch verwendeten Öfen systematisch in Gruppen einzuteilen.

Immerhin gelingt eine solche Einteilung, wenn man sie nicht bloß nach einem, sondern nach mehreren Gesichtspunkten durchführt. So kann man im Prinzip unterscheiden, ob die Wärme beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch einen festen Körper gebildet wird, oder durch einen Lichtbogen, welcher eine Gasmasse durchsetzt, oder, ob sie endlich elektrodenlos in einem geschlossenen Leiter erzeugt wird, in welchem man Ströme von hoher Strom-Intensität durch Induktion erzeugt, und danach die Öfen je nach der Art des Umsatzes elektrischer in kalorische Energie in

---

[1]) Vor dem Kriege waren die Kraftpreise
in Schweden (Wasserkraft) 1 Kilowattjahr . etwa [illegible] schwed. Kr. = [illegible] Mk.
im südl. Norwegen, Savoyen usw. 1 Kilowattjahr „ 50 Mk.
in Oberbayern (Wasserkraft) 1 Kilowattjahr . „ [illegible] „
in Mitteldeutschland Braunkohle 1 Kilowattjahr „ [illegible] Mk.
in Canada, Siebenbürgen (Erdgas) 1 Kilowattjahr „ [illegible] „

1. Widerstandsöfen,
2. Lichtbogenöfen,
3. Induktionsöfen,

einteilen.

Aber diese verschiedenen Erhitzungsarten lassen sich miteinander verbinden und auch getrennt auf verschiedene Art und Weise zur Durchführung bringen, je nachdem man feste, schmelzflüssige, gasförmige Produkte gewinnt, die Elektroden von der Seite, von oben, durch den Ofenboden einführt, den Lichtbogen oder den Heizwiderstand mit dem Beschickungsgut in Berührung bringt, oder von demselben fernhält, je nach der Stromgattung, welche man verwendet und damit auch je nach der Schaltungsart, der Anzahl der verwendeten Elektroden u. a. m., und es ist auch nicht immer möglich, eine scharfe Unterscheidung zwischen Widerstands- und Lichtbogenöfen, zwischen Induktions- und Lichtbogenöfen, oder Induktions- und Widerstandsöfen zu treffen, wenngleich die eine oder andere Erhitzungsart in der Kombination meist die überwiegende ist.

Bei dieser Vielfältigkeit der möglichen Ausführungen, ist es vielleicht nicht überflüssig, hier zunächst eine allgemeine Übersicht der Haupttypen zu geben, durch welche man sich im nachfolgenden viele Worte ersparen kann und wiederkehrende Details, wie z. B. die Art der wichtigsten Elektrodenformen und Elektrodenanschlüsse (bezw. Elektrodenfassungen) zusammenfassend zu beschreiben, welche sich in allen Einzelausführungen wiederfinden, um zwecklosen Wiederholungen bei der folgenden Besprechung aus dem Wege zu gehen.

I. Widerstandsöfen.

Die einfachste Ausführung der elektrischen Erhitzung besteht darin, daß man den elektrischen Strom durch einen festen Widerstand fließen läßt, welcher dabei in helle Glut gerät. An Ofentypen, welche dazu geeignet sind, kann man folgende unterscheiden.

a) Widerstandsöfen mit festem, stabil angeordnetem Heizwiderstand.

Diese Öfen, welche man auch als Widerstandsöfen mit indirekter Heizung bezeichnen kann, bilden gleichsam ein Urbild elektrische Öfen. Sie werden in nebenstehender Form (Abb. 1) oft als Laboratoriumsöfen verwendet,

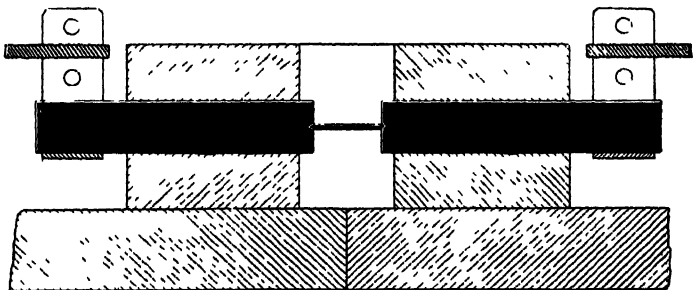



Abb. 1

dienen aber in analoger Ausführung auch zur technischen Durchführung verschiedener Prozesse (z. B. bei der Azotierung von CaC_2) s. d. Ihnen allen ist die Einschaltung eines starren Leiters von höherem elektrischen Widerstand

zwischen Stromleitern von möglichst geringem elektrischen Widerstand eigentümlich. Beim Durchleiten des Stromes wird der mittlere Leiter auf hohe Temperatur gebracht, während die stromzuführenden Teile möglichst wenig erwärmt werden sollen, weil die dazu erforderliche Stromarbeit nutzlos aufgewendet wird.

Je nach der Anordnung kann man folgende Abarten dieser Öfen unterscheiden.

1. Der Heizwiderstand steht mit dem Heizgut, welches um ihn gehäuft ist, in direkte Berührung.

Die Erhitzung findet dann hauptsächlich durch Leitung, zum Teil aber auch durch Strahlung statt. Da alle Stoffe bei hoher Temperatur elektrische Leiter werden, beschränkt sich der Stromdurchgang im weiteren Verlaufe des Prozesses nicht allein auf den eigentlichen Heizkörper, sondern auch auf das Heizgut. Die Heizart ähnelt dann derjenigen der Öfen I. Zwischen Heizwiderstand und Heizgut findet eine Stromteilung nach dem Kirchhoffschen Gesetz statt, nach welchem parallel geschaltete Leiter von Stromintensitäten durchflossen werden, welche ihren elektrischen Widerständen jeweils umgekehrt proportional sind.

Da das Heizgut meist in loser Form der Erhitzung ausgesetzt bleibt, wird bei Ofentypen dieser Art fast durchweg die horizontale Lagerung gewählt, weil sich das Beschickungsgut nur schwer bei vertikaler Anordnung um die Heizelektrode zusammenhalten ließe. Die Elektroden läßt man dann durch Stirnwände treten, welche den Ofen außen abgrenzen.

Der Prozeß läßt sich bei Herstellung flüssiger oder gasförmiger Produkte kontinuierlich durchführen, bei der Gewinnung fester Produkte aber wohl nur diskontinuierlich. Bei diskontinuierlichem Betrieb kann das Produkt dem Ofen erst entnommen werden, wenn er nach dem Ausschalten hinreichend abgekühlt ist. Hierbei geht die Energie, welche zum Anheizen verausgabt worden war, wieder verloren.

Solche Öfen fanden früher bei der Herstellung von Karborundum, künstlichem Graphit in loser Form usw. Verwendung. Bei ihrer Ausführung in sehr großen Dimensionen — es kommen dabei Öfen von mehreren, ja von 12 m Längen und darüber in Betracht — hat man den stab- oder zylinderförmigen, kompakten Heizwiderstand durch einen Heizkern ersetzt, welcher aus granuliertem oder grobkörnigem Koks meist beim jedesmaligen Zusammensetzen des Ofens in ungefähr zylindrischer Form zusammengesetzt wird. Das stete Erneuern und Abtragen des Heizkerns vor und nach jeder Operation ist zwar lästig; doch ist die Herstellung eines so großen Heizkörpers in einem Stück, heute noch kaum möglich, und ginge dies auch an, so würde die Bruchgefahr eines so ungeheuren Kohleblocks, besonders bei der bevorzugten horizontalen Lagerung, allzugroß. So stellt man den Heizkern lieber aus einer Summe aneinandergereihter Stäbe, Platten od. dgl. aus künstlicher Kohle oder Graphit, noch besser aus Koksstücken od. dgl. her, und verbindet ihn nur an seinen Enden durch zusammengepreßtes Kohle-Graphitpulver od. dgl. m. mit kurzen, starken Kohleblöcken, an welche die Polschuhe angeschlossen sind. Diese stellen die Elektroden vor und können, da sie infolge ihres geringen elektrischen Widerstands keine hohe Temperatur erlangen, durch die Stirnwände des Ofens durchgeführt werden.

Eine vertikale Anordnung des Heizwiderstandes wäre zwar auch bei Herstellung eines festen Produktes, in nicht allzugroßen Öfen ganz gut denkbar und könnte die Verwendung eines stabilen festen Heizkernes aus einem oder aus mehreren Teilen zulassen. Eine solche Anordnung könnte möglicherweise sogar nennenswerte Vorteile aufweisen, sie ist aber meines Wissens bisher weder angewendet noch auch vorgeschlagen worden. Das Heizgut ließe sich etwa in ähnlicher Weise, wie bei horizontal angeordneten Öfen in loser Form verwenden, oder man könnte es auch mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels, etwa in geformten Stücken der Heizung unterwerfen.

Nur in ganz kleinen Dimensionen sind bisher Widerstands-Öfen mit vertikal angeordnetem Heizkern (Abb 2) verwendet worden, z. B. zur Herstellung von Quarzglas. Man läßt dazu die Elektroden durch die Wände eines Kastens, der meist aus Eisenblech hergestellt wird isoliert durchtreten, und füllt denselben mit Quarzpulver. Praktischerweise bildet man die Apparatur so aus, daß der Heizwiderstand gleichzeitig mit einem Deckel abgehoben werden kann, durch welchen die obere Elektrode isoliert durchgeführt wird Beim Stromdurchgang schmilzt, oder sintert wenigstens das Quarzpulver rasch um den zu heller Rotglut erhitzten, zentral angeordneten Kohlenstab, welcher den Heizwiderstand bildet Die nächste Umgebung des Heizwiderstandes verliert dabei ihre Porosität, sie wird luftdicht und bei fortschreitender Erweichung der benachbarten Quarzschichten drücken die im Innern entwickelten Gase, das dem Heizkern nächstgelegene erweichte Gut zu einer zusammenhängenden, zylinderartigen oder birnförmigen Blase aus

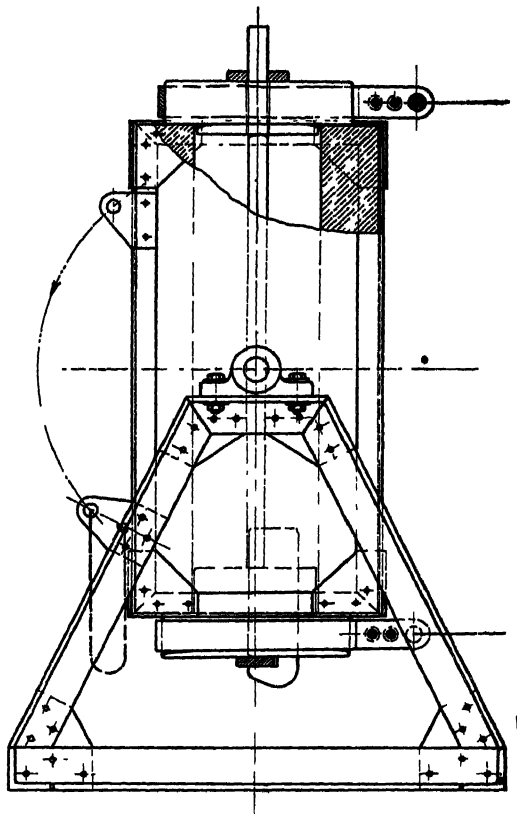



Abb 2

Man unterbricht nun den Strom, hebt den Heizstab mit dem noch zähflüssigen Quarzhohlkörper heraus, erfaßt letzteren mit einer Eisenstange, zieht den Kohlenstab heraus und bläßt die Quarzmasse in die gewünschte Form, zieht sie zu Röhren od dgl m

Wiewohl dies nach derselben Methode geschieht, nach welcher man gewöhnliches Glas bläst, kann das Verblasen infolge der großen Zähigkeit des Quarzglases nicht durch Lungenkraft erfolgen. Man stellt den notwendigen

die Erhitzung eines beliebig geformten Gefäßes, das erst zur Aufnahme des Heizgutes bestimmt ist, auf elektrischem Wege erfolgt

Die erstere Abart (Abb 6) weist den Vorteil auf, daß der Einsatz mit keinem Fremdkörper in Berührung kommt, besonders dann nicht, wenn unverändert bleibende Materialschichten nach unten und den Seiten hin eine Begrenzung bilden, welche die etwa entstehende Schmelze von den Gefäßwanden dauernd fernhalten. Erstarrte Schmelze des Beschickungsmateriales, Schlacken, welche sich aus demselben od dgl m bilden, bilden dann die eigentliche Gefäßwand, welche den Ofen vor Angriff, das Gut vor Verunreinigung schützt

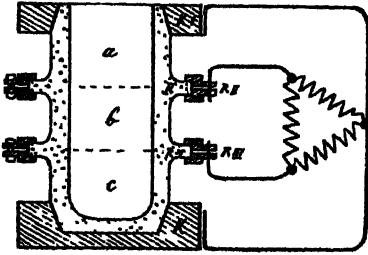



Abb 5

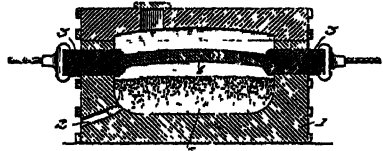



Abb 6

Solche Öfen sind beispielsweise zur Gewinnung von Phosphor verwendet worden, sie finden aber heute wegen der geringen Wärmeausnutzung kaum mehr Anwendung

Die zweite Abart, welche in den Laboratoriumsöfen von Heraus einen wohlbekannten Repräsentanten findet, wurde vorübergehend auch industriell in der Eisenhüttentechnik von Girod zum Erhitzen von Stahl in Graphittiegeln verwendet, welche auf entsprechend profilierte stromdurchflossene Heizwiderstände (wie auf Heizplatten) gestellt wurden

Diese Erhitzungsarten unterscheiden sich nur wenig von den althergewohnten, sie ermöglichen nur die Erzielung höherer Temperaturen (1600—1800, in Ausnahmefällen so gar 2000 Grad) und eine leichtere Regulierung.

b) Widerstandserhitzung mit direkter Heizung.

Wurde in Widerstandsöfen mit indirekter Heizung ein eigener Heizwiderstand angeordnet, so wird bei dieser Ofentype der Strom direkt durch das Beschickungsgut gesandt, welches entsprechend leitend sein, oder durch leitende Zusätze entsprechend leitend gemacht werden muß

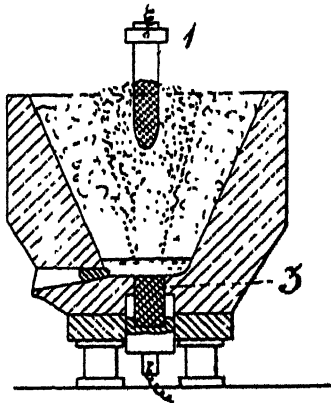
Es handelt sich dabei meistens um Beschickungen, welche aus einem Gemisch bestehen, deren einer Bestandteil Kohle ist Durch geeignete Anordnung kann man erreichen, daß der elektrische Strom nicht gleichmäßig durch den ganzen Ofenquerschnitt fließt, sondern daß sein Hauptanteil durch eine bestimmte Ofenzone, die Heizzone fließt

Manche Ofentypen bilden eine Kombination der direkten und indirekten Widerstandsheizung, beispielsweise der Karborundumofen im späteren Verlauf der Operation, oder der Graphitofen, bei welchem der Strom der Reihe nach abwechselnd durch Heizmischung und durch das geformte Beschickungsgut fließt Die Ofenkonstruktion ähnelt derjenigen der Widerstandsöfen mit indirekter Heizung dann sehr weitgehend

Bei der Herstellung fester Produkte wird die horizontale Anordnung

in allen großen, bisher eingeführten Ofentypen gewählt und die vertikale wieder nur in den Fällen, in welchen die Öfen ganz kleine Dimensionen haben, so z. B. einem Ofen, welcher dazu dient, Bor unter elektrischer Erhitzung zusammensintern zu lassen. Man bringt das Borpulver dazu in eine röhrenförmige, vertikal aufgestellte Preßform und läßt die obere Elektrode darauf lasten, um das Pulver während des Sinterungsprozesses zusammenzudrücken[1]).

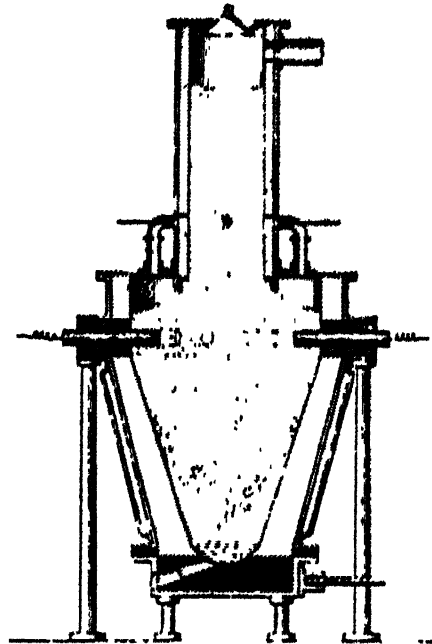
Abb 7

Abb. 8

Bei der Herstellung fester Produkte werden diese Öfen, wie die früheren diskontinuierlich betrieben, bei der Gewinnung flüssiger oder gasförmiger Produkte aber kontinuierlich.

Man hat es allerdings versucht, auch Öfen mit direkter oder indirekter Widerstandserhitzung zu konstruieren, welche die kontinuierliche Herstellung festen Produktes ermöglichen sollten. Man baute z. B. Heizwiderstände in rotierende geneigte Rohre ein, durch welche man das Gut herabgleiten ließ. Zur Bewältigung sehr großer Mengen würden sich ja solche kontinuierliche Öfen (die unter Aluminiumnitrid etwas näher besprochen werden), viel besser eignen. Leider hat sich aber bisher anscheinend keine dieser Konstruktionen im Fabriksbetrieb bewährt.

Bei Herstellung flüssigen Produktes wird bei vertikaler Anordnung die obere Elektrode meist von oben in ein Gefäß eingehängt, dessen Boden gewöhnlich die zweite Elektrode bildet. Die erzeugte Schmelze bildet einen Sumpf, der auf der Bodenelektrode liegt und seitlich abgestochen wird. Natürlich ist die Arbeit in einem solchen Ofen nur dann möglich, wenn die Schmelze den Strom hinreichend gut leitet.

Ein derartiger Ofen für Karbidherstellung durch Widerstandserhitzung

---

[1]) D. R. P. 289 864 der A. E. G.

ist nebenstehend abgebildet[1]) (Abb. 7), die Elektroden sind mit 1 und 3 bezeichnet. Die Beschickung wird derart aufgegeben, daß sich ein besser leitender Kern zwischen die Elektroden lagert und daß der Kalk größtenteils in die äußeren Zonen zu liegen kommt. Das Gut wird fortlaufend oben eingeführt, die Schmelze periodisch beim Abstichloch abgelassen.

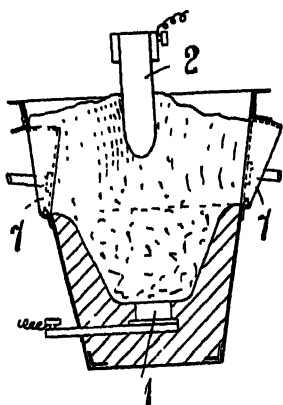



Abb. 9.

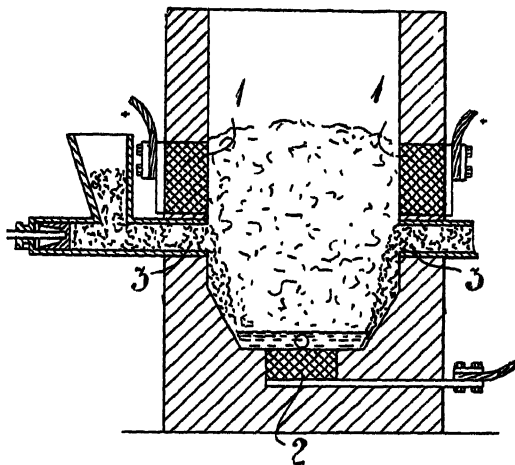
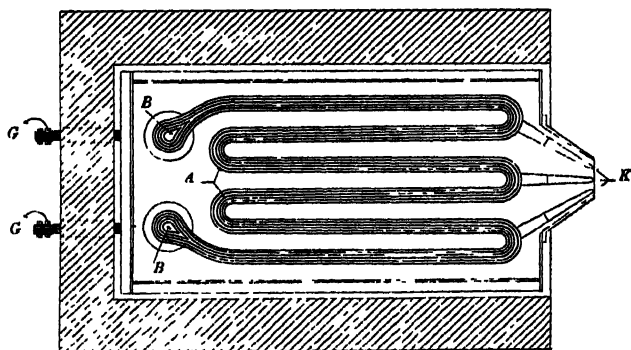



Abb. 9 a.

Einen ähnlichen Ofen zeigt Abb. 8, dessen Konstruktionsprinzip wohl ohne nähere Erläuterung verständlich ist [2]).

Um die Lagerung der einzelnen Mischungsbestandteile von außen her während des Ganges beeinflussen zu können, soll ein Ofen nach Abb. 9 das Eintreiben von Kolben, oder Keilen von außen ermöglichen[3]).

Abb. 10.

Abb. 9 a zeigt eine andere Ausführungsform eines Ofens, in welchem die oberen Elektroden, ungleich den bisher besprochenen, seitlich durch die Ofenwand eingeführt sind. Eine solche Maßregel ist in derartigen Fällen meist gefährlich, weil die Ofenwände bei der Arbeitstemperatur gute Leiter II. Klasse werden. Die Anordnung zeigt aber, daß die Stromleitung durch Einführung

[1]) Petterson D. R. P. 194 880.
[2]) Cowles a. P. A. 760 312.
[3]) Petterson D. R. P. 238 976.

frischer, noch kalter Beschickung an den Wänden unterbrochen wird, damit der Strom durch die Mitte fließe.

Gin hat eine horizontale Anordnung zum Erschmelzen von Stahl u. dgl. durch direkte Widerstandserhitzung vorgeschlagen, bei welcher das Gut in Schmelzrinnen angeordnet ist und die Stromleitung etwa übernimmt, wie der Glühfaden einer Glühlampe (Abb. 11).

Direkte Widerstandsheizung greift auch in vielen Öfen Platz, in welchen der Prozeß durch eine Lichtbogenheizung eingeleitet wird. Der Lichtbogen bildet dann erst eine Schmelze und heizt dieselbe auf eine Temperatur vor, bei welcher sie einen guten Leiter bildet, welcher dann weiter als Heizwiderstand funktioniert. Dabei bleibt der Lichtbogen entweder weiter bestehen und man hat es dann mit einem Lichtbogenofen mit kombinierter Widerstandsheizung zu tun, oder die Elektroden tauchen so weit in die Schmelze, daß der Lichtbogen nicht weiter bestehen bleibt und man hat es dann weiterhin mit reiner direkter Widerstandheizung zu tun.

Letzteren Fall bilden z. B. gewisse Öfen, welche zur Herstellung von Phosphor benutzt werden und im folgenden eine nähere Beschreibung finden. Auch die Induktionsöfen sind fraglos als Widerstandsöfen anzusprechen.

Der oben dargestellte Ofen von Petterson[1] dürfte zu Betriebsbeginn als Lichtbogenofen in Wirkung treten. Erst nach dem Einleiten des Prozesses wird eine reine Widerstandserhitzung angestrebt werden können, wobei es an Stellen, an welchen eine feste Elektrode mit grobstückiger, leitender Beschickung in Berührung steht, stets zur Ausbildung kleiner Lichtbogen kommen kann, so daß es in derartigen Fällen kaum mit Bestimmtheit anzugeben ist, ob reine Widerstandserhitzung oder kombinierte Lichtbogen-Widerstandserhitzung vorliegt.

Der Taylorsche Ofen, in welchem Schwefelkohlenstoff (CS_2) erzeugt wird, war in seiner ersten Form als Lichtbogen-Widerstandofen ausgebildet, ist aber in seiner neueren Form ein Ofen geworden, bei welchem auch die reine Widerstandserhitzung angestrebt wird. Dies ist hier um so leichter zu verwirklichen, als keine besonders hohen Temperaturen hergestellt werden müssen. Er ist von allen für großindustrielle Fabrikation verwendeten elektrischen Öfen wohl derjenige, in welchem die tiefste Temperatur herrscht.

Die Erhitzung findet wieder beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch Schichten aus ungeformten stückigen Materialien statt, wobei besser leitendes Material zwangsweise durch die unteren Schichten geführt wird, welche als Heizherd dienen sollen, der darüber befindliche schlechter leitende Einsatz wird von hier aus erhitzt und in Reaktion gebracht.

Bei allen Widerstandsöfen bilden also feste oder flüssige Stoffe den Heizwiderstand, die dabei erzeugte Joulesche Wärme geht durch Leitung oder Strahlung auf das Heizgut über, oder sie wird bei direkter Widerstandsheizung in ihm selbst frei. Eine strenge Scheidung zwischen Widerstandsöfen mit direkter und indirekter Heizung ist nicht immer möglich. Die Temperaturen, welche sich maximal in den besten Typen erzielen lassen, reichen bis etwa 2400 Grad.

[1]) Petterson D. R. P. 223 500.

II. Lichtbogenöfen.

Im Gegensatze zu den Widerstandsofen wird in den Lichtbogenofen der elektrische Strom durch ein Gas geleitet. Bei diesem Stromdurchgange durch ein Dielektrikum werden die hochsten Temperaturen erreicht, welche wir erzeugen konnen, und wahrend ein Widerstandsofen infolge der hohen Warmekapazität der festen oder flussigen Korper, welche der Strom durchfließt, langere Zeit braucht, um auf hohe Temperatur zu kommen, stellt sich dieselbe im Lichtbogen sofort ein. Man unterscheidet

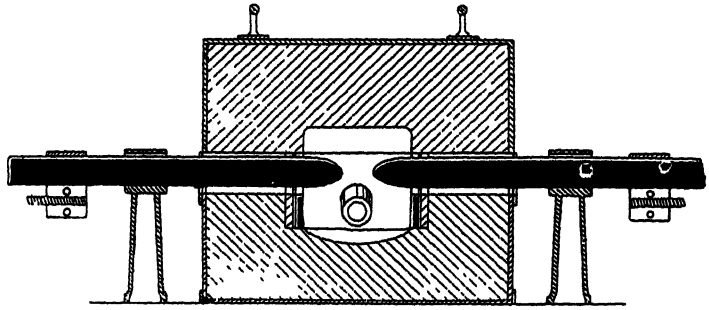



Abb 11

b) Ausgesprochene Lichtbogenöfen mit reiner Lichtbogenerhitzung:

Derartige Lichtbogenofen, in denen der elektrische Strom lediglich eine Gasschicht zwischen den Elektroden durchsetzt, dienen entweder zur Behandlung fester oder flussiger Korper, oder zur Durchfuhrung von Gasreaktionen.

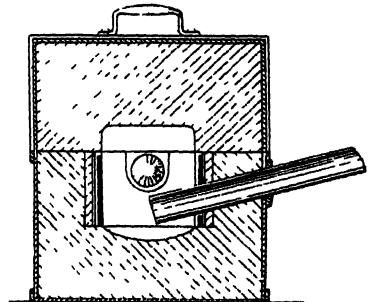



Abb 11a

Im ersteren Falle bringt man ausschließlich niedergespannte Strome in Anwendung, die Warmeubertragung findet durch Strahlung statt, der Ofen entspricht dann dem beistehenden Schema (Abb 11 u 11a) und bildet ein Seitenstuck zu den Strahlungsofen mit Widerstandserhitzung (Abb 6) Das Gut kommt da wie dort mit keinem Fremdkorper und auch nicht mit den Elektroden in Beruhrung Abb. 12 stellt einen Laboratonsofen dar, in welchem der Bogen durch ein Magnetfeld zum Heizgut hinuntergeblasen werden kann

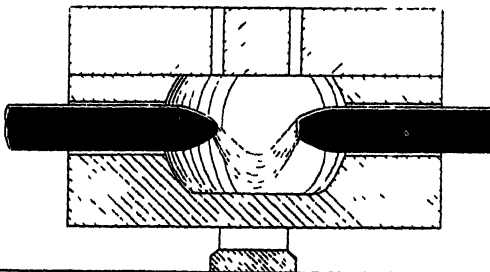



Abb 12

Dieser Elektroofen kann mit jeder hinreichend hohen Spannung und mit jedem gerade zur Verfugung stehenden Wechselstrom (auch Gleichstrom ist verwendbar) betrieben werden, plotzliche Schwankungen in der Belastung lassen sich

bei guter Anordnung vermeiden, die Regulierbarkeit ist eine gute, doch läßt der Wirkungsgrad einiges zu wünschen übrig. Die Temperaturregelung ist einfach und bequem, lokale Überhitzungen lassen sich besser vermeiden, wie bei andern Lichtbogenöfen (bei welchen der Lichtbogen mit dem Einsatz oder seiner Schmelze in Berührung tritt).

Der wichtigste Repräsentant dieser Ofengattung ist der Stassano-Ofen, welcher im Kapitel Elektrostahl näher beschrieben werden wird, Abb. 13 führt das Schema seiner Bauart vor Augen.

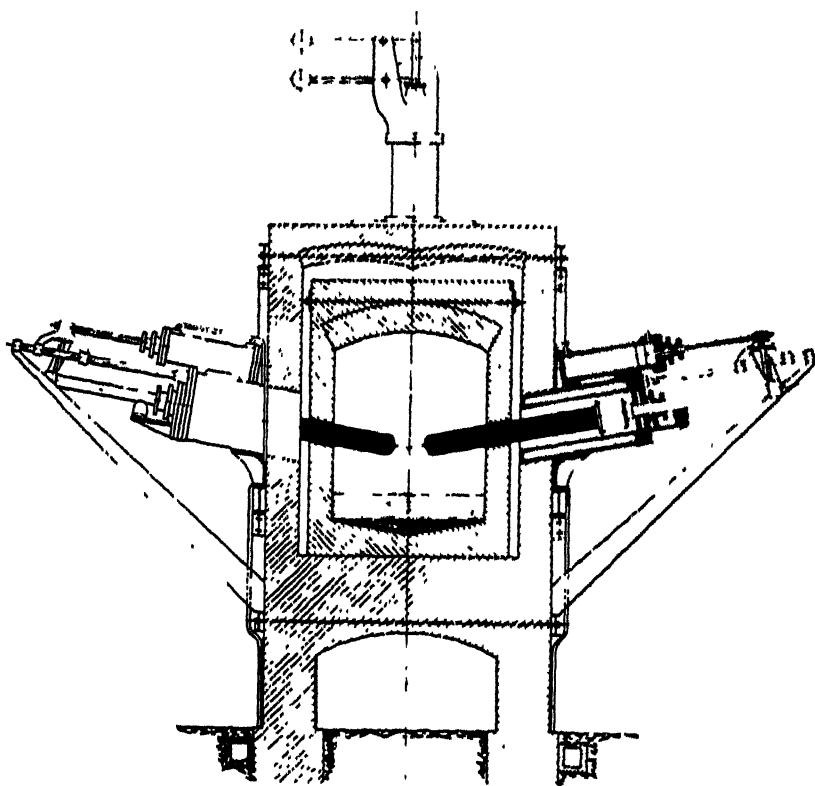



Abb. 13

Soll der Lichtbogen hingegen zur Behandlung von Gasen dienen, so bringt man vorzugsweise hochgespannte Ströme zur Anwendung. Die Ofenkonstruktion wird dabei vom Bestreben geleitet, einerseits möglichst große Energiemengen im Lichtbogen zur Entfaltung zu bringen, andererseits die einmal erhitzten Gaspartien möglichst rasch aus der Heizzone zu entfernen und sie möglichst rasch abzukühlen, bzw. abzuschrecken.

Da solche Öfen bisher ausschließlich zur Luftverbrennung verwendet worden sind, werden ihre Einzelheiten zusammenfassend im Kapitel VI. dieses Bandes beschrieben werden.

b) Öfen mit kombinierter Lichtbogen- und direkter Widerstandserhitzung:

1. Der Lichtbogen tritt von der einen Elektrode zum Einsatz, durchfließt denselben, indem er ihn in der Regel schmilzt und tritt von diesem wieder durch einen Lichtbogen in die andere Elektrode zurück.

Den Hauptrepräsentanten dieser Type bildet der Héroult-Ofen; welcher nach beistehendem Schema (Abb. 14) gebaut ist. Er wird ausschließlich für die Durchführung metallurgischer Prozessen verwendet, so daß ein Hinweis auf die Abbildung hier genugt. Abb. 15 stellt die Konstruktionsart Teillon's dar welche eine Zwischenwand F zwischen den Elektroden B und E, leitenden Boden C und zwei in Serie gestaltete Generatoren (oder Spulen) vorsieht. Die Bodenelektrode ist an eine Mittelleitung geschlossen. Abb. 16 versinnlicht einen Ofen mit gekühlter Elektrodeneinführung 13, leitendem Boden 11, Gegenelektrode 10.

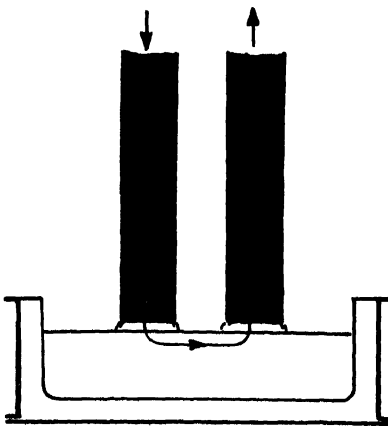



Abb. 14.

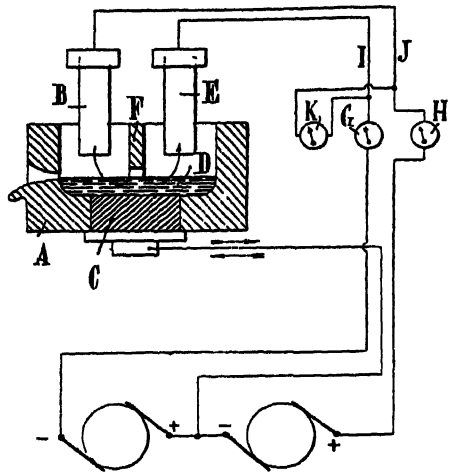



Abb. 15.

Wendet man mehr als zwei Elektroden an (z B beim Arbeiten mit Mehrphasenstrom), so sind alle Elektroden, bzw. die Elektroden aller Phasen (mogen sie selbst vertikal herabhängen oder horizontal eingefuhrt sein) sinngemaß uber dem Einsatz angeordnet Hierbei kann bei Mehrphasenstrom mit Sternschaltung eine Nullverbindung zum Einsatz oder zum Ofenboden gefuhrt werden

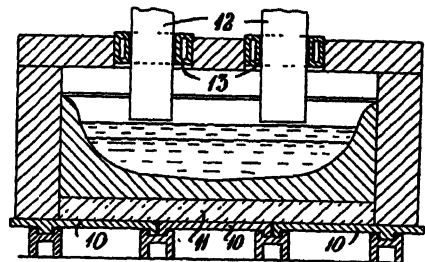



Abb 16.

2 Eine andere kombinierte Lichtbogen- und Widerstandsheizung besteht darin, einen Pol in die Schmelze oder unter die (leitende!) Schmelze zu verlegen, so daß der Strom von der

einen Elektrode durch den Einsatz und von dieser durch einen Lichtbogen zur anderen Elektrode fließt (Abb. 17).

Der Girod-Ofen wendet diese Schaltungsart z. B. an.

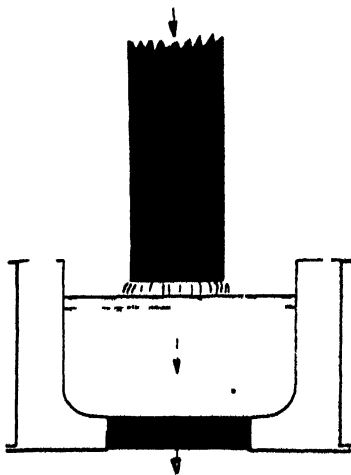



Abb. 17.

Die Erhitzungsarten 1 und 2 kommen aber häufig auch in Öfen zur Wirkung, welche mit festen, stückigen Materialien beschickt sind und in denen die Elektroden in das Beschickungsmaterial reichen, z. B. bei der Karbidfabrikation, bei welcher sich meist ein, wenn auch nur einen oder wenige Millimeter langer Lichtbogen an der Elektrodenoberfläche zwischen dieser und der Beschickung ausbildet (wenn die Elektrode „freigebrannt" ist).

Die Energieanteile, welche auf Lichtbogen bzw. auf Widerstandserhitzung dabei aufgehen, stehen, falls der ganze Strom auch durch den Lichtbogen fließt, im Verhältnisse der Spannungsabfälle, und da gewöhnlich drei Viertel bis vier Fünftel des ganzen Spannungsabfalles von Elektrode zu Elektrode auf den Lichtbogen allein entfällt, findet hier die bedeutend überwiegende Wärmeentwicklung statt.

Findet neben dem Lichtbogen hingegen noch eine Leitung durch direkten Kontakt, also eine Stromverzweigung im Beschickungsmaterial statt, welche die ganze Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden aufnimmt, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Widerstandserhitzung, doch ist das Eintreten solcher Bedingungen für den Prozeß meist unvorteilhaft und wird deshalb in der Regel nach Möglichkeit vermieden, es wäre denn, daß man die Widerstandserhitzung allein anstrebt; in diesem Falle sucht man aber den Kern möglichst gut leitend zu machen, um eine Lichtbogenbildung zu verhindern, wählt also die Anordnungen, wie etwa die unter I. b skizzierten Ofenkonstruktionen Pettersons.

III. Induktionsöfen.

Der Starkstrom, welcher zur Erhitzung des Einsatzes in Induktionsöfen dienen soll, wird im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Beispielen nicht durch Kabelanschluß eingeleitet, sondern auf dem Wege der Induktion im leitenden Einsatz selbst erzeugt. Der Einsatz bildet also den Sekundärkreis eines Transformators (Abb. 18). Die Erhitzungsart ist eine Widerstandserhitzung, bei welcher jeder Einfluß der Elektroden beseitigt ist.

Man führt aber auch Induktionsöfen mit kombinierter Erhitzung aus, erzeugt in denselben einen Teil des Heizstromes durch Induktion und leitet gelegentlich noch einen Zusatzstrom mittels Kabel ein, welche an Elektroden angeschlossen sind, die aus Leitern I. oder II. Klasse bestehen.

Auch Kombinationen der Lichtbogenerhitzung mit Induktionserhitzung sind vorgeschlagen worden.

Beim Erschmelzen von Einsätzen im Induktionsofen und ganz besonders beim Erschmelzen von Eisen und Stahl tritt der P i n c h-Effekt sehr deutlich in Erscheinung. Er wird dadurch hervorgerufen, daß infolge Streuung und Induktion gleichgerichtete Kraftlinienströme um die Wicklungen und die benachbarten Schmelzrinnen entstehen. Da sich nun gleichgerichtete Ströme abstoßen, wird der Einsatz herausgedrängt; dem wirkt die Gravitation entgegen. Das Kräfteparallelogramm, welches man zwischen Erdanziehung (g) und abstoßender elektromagnetischer Kraft (P) konstruieren kann, verdeutlicht, wie die Resultierende (R) bewirkt, daß sich das Niveau des schmelzflüssigen Einsatzes schief stellt (Abb. 20). Dies ist aber von besonderem Vorteil für die Durchmischung des Einsatzes und bedingt die vorteilhafte Wirkung der Induktionsheizung für metallurgische Raffinationszwecke.

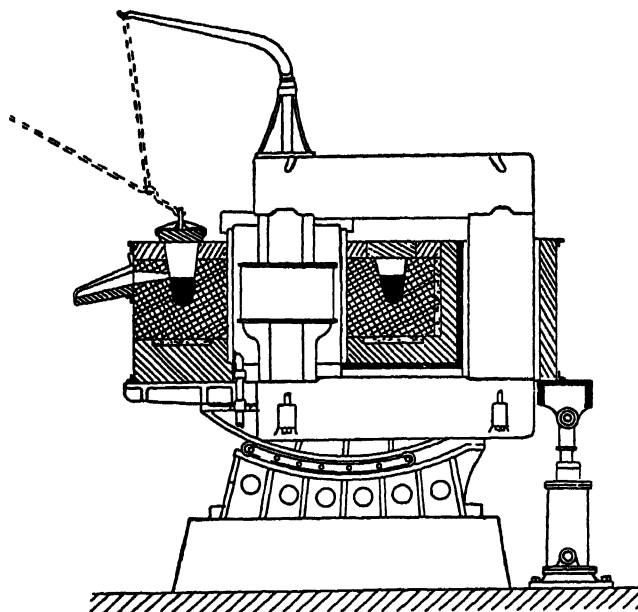



Abb. 18.

Es ist selbstverständlich, daß Induktionsöfen nur mit Wechselstrom betrieben werden. Ihre Frequenz wählt man meist zur Verringerung der

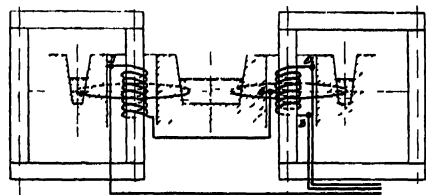
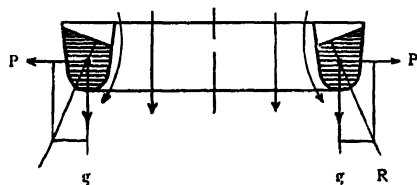



Abb. 19. Abb. 20.

Selbstinduktion möglichst niedrig (15 bzw. höchstens 25 Perioden), doch werden neuerdings auch Öfen mit höherer Frequenz für Schmelzen von Metall gebaut.

Obgleich man es versucht hat, Induktionsöfen für verschiedenartige Prozesse in Anwendung zu bringen, haben sie sich bisher nur in der Elektro-Metallurgie bewährt, sie werden deshalb hier nicht näher behandelt. Die modernste Abart der Induktionsöfen ist der Hochfrequenzofen, welcher jetzt vielfach probeweise zur Verwendung gelangt und vieles verspricht.

B. Stromgattungen.

Nach der verwendeten Stromgattung kann man die elektrischen Öfen in Gleichstrom bez. Wechselstromöfen, und letztere in Einphasen und Mehrphasenstromöfen einteilen.

Ob man Gleichstrom oder Einphasen Wechselstrom anwendet, bleibt auf den Gang des Prozesses ohne Einfluß, man kann gewöhnlich die selben Öfen für die eine oder andere Stromgattung benutzen. Polare Wirkungen treten ja bei elektrothermischen Prozessen nicht auf, sind solche vorhanden, oder werden sie angestrebt, so hat man es mit einer Elektrolyse zu tun, bei welcher der durch den Elektrolyt fließende Strom natürlich immer auch Heizwirkungen ausübt. Alle derartigen Fälle sind deshalb auch in den früheren Bänden besprochen worden, weil der elektrolytische und nicht der Heizeffekt dann das Wesentliche war.

Einen Unterschied bedingt die Anwendung von Wechselstrom in Öfen, als hier die Phasenverschiebung zu berücksichtigen ist.

Ohne spezieller auf elektrotechnische Fragen einzugehen, mögen zur Verdeutlichung dieser wichtigen Verhältnisse folgende Grundtatsachen in Erinnerung gerufen werden:

Ein elektrischer Strom erzeugt ein Kraftfeld, welches elektromagnetische Wirkungen ausübt, umgekehrt wirkt jedes elektromagnetische Kraftfeld auf stromdurchflossene Leiter ein. Das beim Einschalten eines Stromes auftretende Kraftfeld wirkt auf den Leiter, der es erzeugt, zurück und zwar dem Strome entgegen. Das beim Ausschalten des Stromes abnehmende Kraftfeld wirkt in Richtung des Stromes, bildet in dem Leiter einen „Extrastrom" (welcher bekanntlich den Öffnungsfunken beim Stromausschalten am Schalthebel o. verstärkt). Diese Erscheinungen nennt man Selbstinduktion.

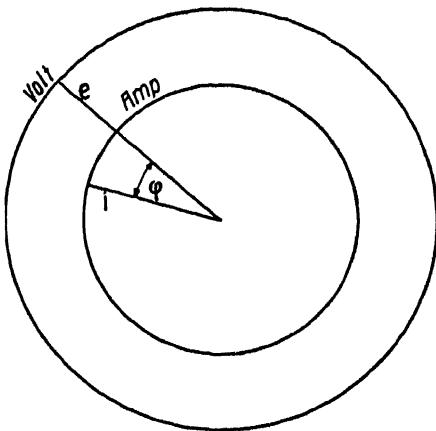



Abb. 21

Ein Wechselstrom, welcher seine Stärke und Richtung fortlaufend ändert, erzeugt demgemäß auch wechselnde Kraftfelder, welche auf den Wechselstromleiter selbst zurückwirken und zur Folge haben, daß die Erreichung der Maximalwerte der Spannung verzögert wird. Die Phase wird also infolge der Selbstinduktion verschoben.

Man kann die Momentanwerte der Spannungen eines Wechselstromes durch Projektion eines rotierenden Vektors, von der Größe des Maximalwertes der Spannung, darstellen, dessen Winkelgeschwindigkeit eine solche

ist, daß er bei einem Polwechsel 180, also bei einer ganzen Welle 360 Grad zurucklegt. Stellt man die Momentanwerte der Stromstärke in analoger Weise dar, so wird die Wirkung der Selbstinduktion darin zum Ausdruck kommen, daß beide Projektionen zeitlich gegeneinander verschoben sein werden, daß die letztere um einen Winkel φ zuruckliegen wird, dessen Kosinus das Maß fur die Phasenverschiebung bildet. (Abb. 21.)

Die Große der Selbstinduktion ist von der Form des Leiters und der Anordnung seiner (aufeinander einwirkenden) Teile, der Anordnung zu fremden Leitern und Kraftfeldern abhangig, sie ist proportional dem „Selbstinduktions-Koeffizienten“ L, ferner proportional der Anderung der Stromstarke in der Zeiteinheit $\frac{di}{dt}$ (also der Frequenz oder der Periodenzahl des Wechselstromes.)

Wahrend die Starke eines Gleichstromes nach dem Ohmschen Gesetz durch die Gleichung

$$a) \quad i = \frac{e}{w}$$

(wo w den elektrischen Widerstand darstellt), gegeben ist, wird mit Rucksicht auf die Selbstinduktion zur Herstellung der Stromstarke i bei Wechselstrom eine etwas hohere Spannung $e + e_l$ aufzuwenden sein, die vorige Gleichung a ist somit durch folgende zu ersetzen

$$b) \quad i = \frac{e + e_l}{w}$$

worin

$$e_l = -L \frac{di}{dt}$$

(fur selbstinduktionslose Leitungen — $L = 0$ — werden die Gleichungen a und b identisch, ebenso fur konstanten Strom — $\frac{di}{dt} = 0$)

Erhoht man die Spannung nicht, so wird die erzielte Stromstarke entsprechend geringer, man kann also mit derselben Maschinenspannung nicht denselben Effekt erzielen, wie bei Gleichstrom, sondern muß großere Maschinen zur Erzielung gleich großen Effektes verwenden

Die fur Gleichstrom geltende S 3 angefuhrte Gleichung

$$Q = 0{,}24 \text{ Watt} = 0{,}24 \cdot e \cdot i \cdot t$$

ist durch die Gleichung

$$Q = 0{,}24 \text{ Watt} = 0{,}24 \cdot e \cdot i \cdot \cos\varphi \cdot t$$

zu ersetzen Aus der gleichen Wattzahl entsteht die gleiche Warmemenge, der Energieumsatz ist nach wie vor quantitativ, aber der Effekt ist geringer, wenn $\cos\varphi$ nicht gleich 1, φ also großer ist wie 0

Zur Ablesung verwendet man Wattmeter als Meßinstrumente, welche Watts, also den Effektivwert angeben Fur die Abmessungen der Leitungen ist das Produkt $e \cdot i$ maßgebend, fur die wirkliche Leistung das Produkt $e \cdot i \cdot \cos\varphi$ Ein schlechter Leistungsfaktor (niedriger $\cos\varphi$), bedingt also teurere Maschinenanlagen und Leitungen. In praktischen Fallen bewegt sich der $\cos\varphi$ in den Grenzen 0,6 und 0,8.

Während ein Einphasenwechselstrom, wie der Gleichstrom nur eine Hin- und Rückleitung erfordert, braucht man beim Dreiphasenstrom drei Leitungen.

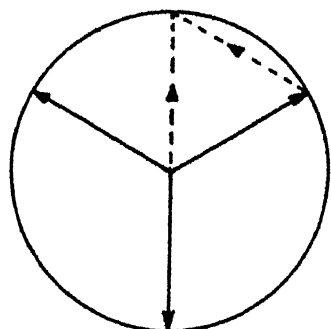



Abb. 22

Die Momentanwerte der Spannungen können abermals durch eine Vektorprojektion dargestellt werden, und zwar von drei Vektoren, welche um je 120 Grad gegeneinander verschoben sind. Diese Vektoren stellen die Richtungen der Ströme dar. Addiert man die Ströme geometrisch, wie dieses auf Abb. 22 dargestellt ist, so findet man, daß die geometrische Summe zweier der drei Stromvektoren immer dem dritten Vektor gleich und entgegengesetzt ist. Die eine Stromleitung kann also immer als Rückleitung der von den zwei andern Leitungen gelieferten Ströme angesehen werden, vorausgesetzt, daß die Phasen gleich sind.

Die Unterschiede der Stromgattungen kommen auch in der Effektgleichung zum Ausdruck, welche bei Drehstrom die Form annimmt:

$$Q = 0{,}24 \text{ Watt} = 0{,}24 \sqrt{3} \cdot e \cdot i \cdot \cos\varphi .$$

C. Schaltungen.

Die Schaltungen, welche für *Gleichstrom* in Anwendung kommen, können alle auch bei *Einphasenwechselstrom* verwendet werden. Hier wie dort kann man mit einem, oder auch mit mehreren Elektrodenpaaren im Ofenkörper arbeiten.

Läßt man den Ofen nur mit zwei Elektroden laufen, so können beide fix, beide beweglich sein, oder es kann die eine fest und die andere beweglich angeordnet werden.

Mit zwei fest angeordneten Elektroden arbeitet man nur bei Widerstandserhitzung, bei welcher man die Elektroden durch die Ofenwand führt (z. B. Abb. 1).

Verwendet man zwei bewegliche Elektroden, so ordnet man sie am häufigsten beide vertikal an, läßt sie in den Ofen herabhängen und reguliert sie an den Aufhängestellen einzeln, oder beide auf einmal (s. Abb. 23). Nur bei Strahlungsöfen mit Lichtbogen führt man beide regulierbare Elektroden in nahezu horizontaler Lage in den Ofenraum ein (s. Abb. 13).

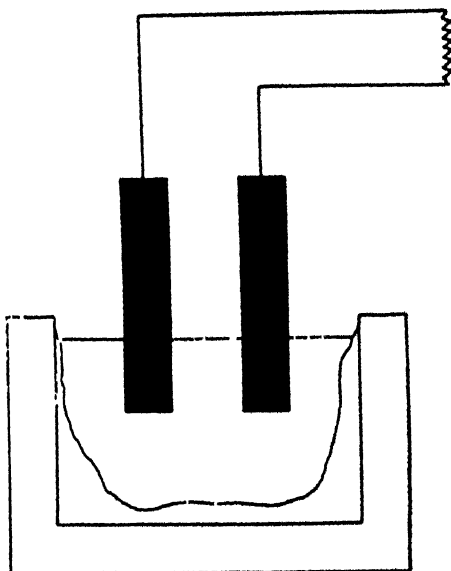



Abb. 23.

Ist die eine Elektrode beweglich, die andere fest angeordnet, so wählt man als letztere gewohnlich den Ofenboden, oder eine auf oder in dem Boden vorgesehene Elektrode, während man die regulierbare Elektrode vertikal von oben in den Ofen hangen laßt (vgl. Abb. 17).

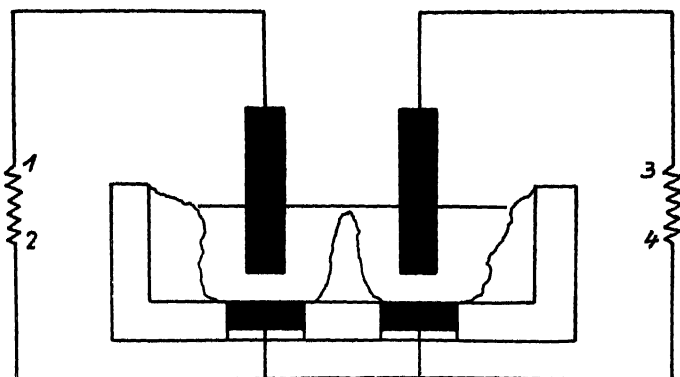
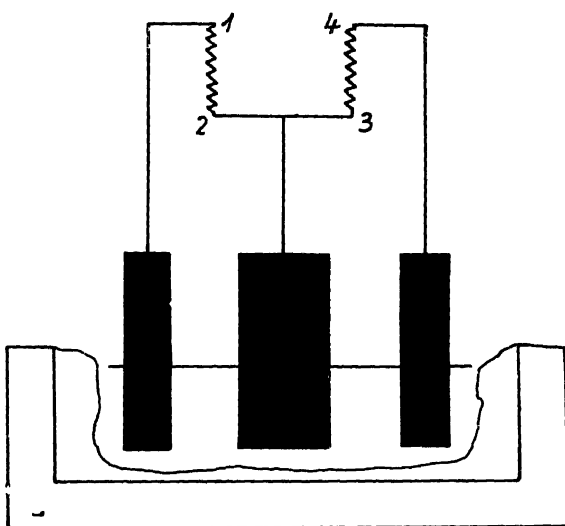



Abb. 24

Ordnet man mehrere Elektrodenpaare an, so ahnelt die Anordnung derjenigen, welche man gewinnen wurde, wenn man zwei oder mehrere Öfen, deren jeder nur mit einem Elektrodenpaar ausgerustet ist, zunachst ganz eng aneinanderrucken, um dann die Trennungswande zu beseitigen

Abb 25

Bei Zweiphasenstrom, welcher freilich fast nie praktisch zur Anwendung kommt, kann man folgende vier Schaltungen anwenden

Zwei regulierbare Elektroden und eine oder zwei Bodenelektroden (Abb 24)

Drei regulierbare Elektroden, deren eine als Verbindungsglied dient, den doppelten Strom aufnimmt, und auch doppelt so groß dimensioniert werden muß, wie die zwei andern (Abb. 25).

Zwei oder mehrere regulierbare Elektrodenpaare (Abb 26.)

Endlich die von Scott ersonnene und nach ihm benannte Schaltung, welche dazu dient, mit Zweiphasenstrom einen dreiherdigen Ofen zu be-

treiben (Abb. 27), oder einen Zweiphasenofen an Dreiphasengeneratoren, oder -Transformatoren zu schließen, Abb. 28 stellt die eigentümliche Form dar, welche der Lichtbogen bei dieser Schaltung annimmt, sie entspricht ungefähr derjenigen eines magnetisch nach unten ausgeblasenen Bogens (vgl. Abb. 12, Seite 13). Abb 19, Seite 17 zeigt eine Anwendung bei einem Induktionsofen.

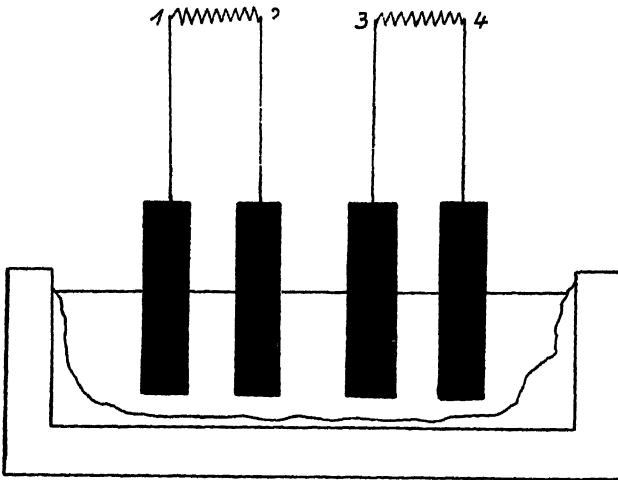



Abb 26

Bei Anwendung von Dreiphasenstrom kommen zwei verschiedene Schaltungsweisen in Betracht, die „Sternschaltung" u. die „Dreiecksschaltung" (welche man auch „Netzschaltung nennt).

Bei der Sternschaltung werden die Enden der Spulen im Stromerzeuger oder im Stromverbraucher in einem Knotenpunkt, dem Nullpunkt, vereinigt (von welchem auch eine Nebenleitung abgezweigt werden kann, Abb 29 31). Von den Spannungen, welche im System auftreten, nennt man die Spannung,

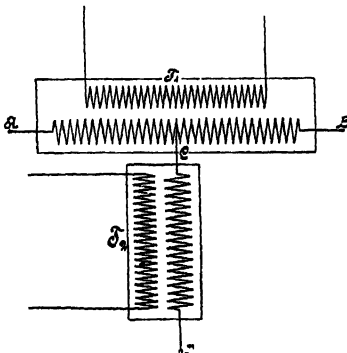
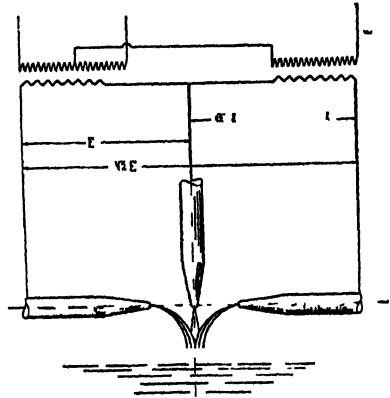



Abb. 27. Abb. 28.

welche zwischen dem Nullpunkt und dem Generator oder den Motorklemmen herrscht, also die Spannungen. $N - a_1$, $N - a_2$, $N - a_3$, die untereinander gleich sind (und die man gleich e setzt), die Phasenspannung, die Spannungen, welche zwischen den einzelnen Generatorklemmen, bez. zwischen den Leitungen herrschen, also die Spannungen $a_1 - a_2$, $a_2 - a_3$, und $a_3 - a$ die verketteten, oder die Netzspannungen (E). Sie geben uns nämlich die

im Netz zwischen zwei Leitern auftretende Spannung an. Die Phasenströme sind den in den Leitungen fließenden Strömen bei dieser Schaltung gleich, die zwei Spannungen stehen im Verhältnis

$$E = 2\,e \sin 60^0 = \sqrt{3} \cdot e$$

Bei der zweiten Schaltungsweise, der Netzschaltung, oder Dreiecksschaltung, sind die Spulen hintereinander geschaltet und die Vereinigungspunkte der Generatorspulen werden an die Leitungen geschlossen (Abb. 32, 33). Bei dieser Schaltung sind Phasenspannung und Netzspannung einander gleich, dagegen sind die Intensitäten der Phasenströme (i) und der Netzströme (I) verschieden und zwar entspricht ihr Verhältnis der Relation

$$I = \sqrt{3}\; i$$

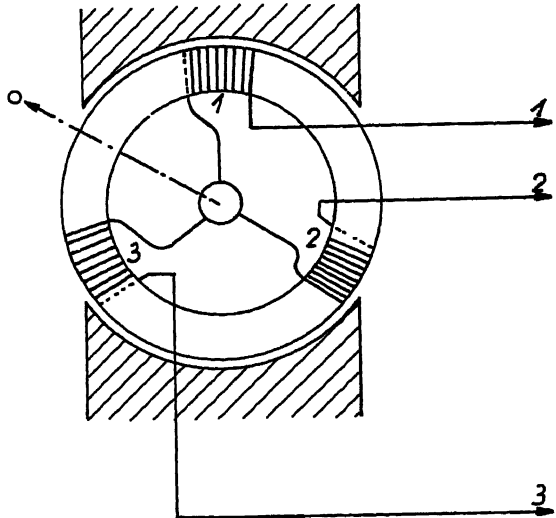



Abb. 29

Die folgenden Skizzen zeigen schematisch an, wie man beide Schaltungsarten beim Betriebe elektrischer Öfen anwenden kann

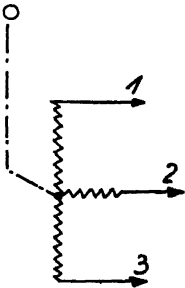
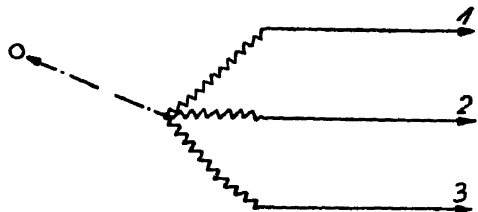



Abb 30 Abb. 31.

Abb 34 und 35 zeigen Öfen mit Sternschaltung, die eine mit, die andre ohne Nullverbindung.

Die Abb 36 und 37 versinnlichen hingegen die Anwendungen der Dreiecksschaltung mit oder ohne Bodenelektrode

Fig 38 endlich den Nathusius-Ofen in welchem 2 (evtl. auch mehrere) Elektroden derselben Polarität in einem Ofen vereinigt werden

Durch diese Schaltung sucht man eine selbsttätige Regelung des Ofens (an Stelle der teuren automatischen Regler der Elektroden) zu erzielen,

verwendet dazu wohl auch einen Zusatz-Transformator (Abb. 39). In der Tat zeigt ein Blick auf die Figur, daß die vielen Zweigwege, welche dem Strom innerhalb der Charge offen stehen, einen Ausgleich bei Störungen eintreten lassen konnen.

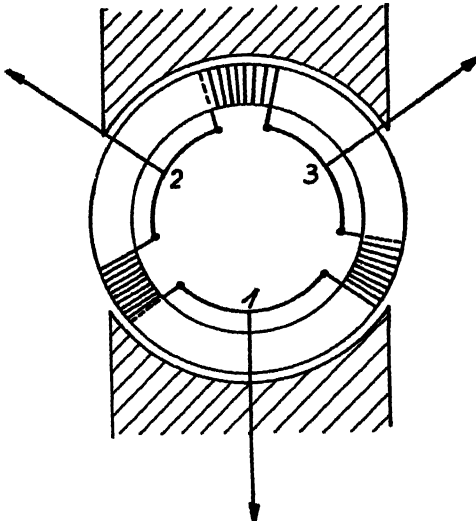



Abb. 32.

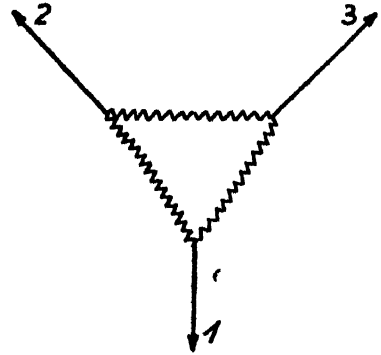



Abb. 33.

Die vielen Möglichkeiten, welche die Verwendung von Wechselstrom oder Drehstrom erschließt, der Umstand, daß sich alternierende Ströme leicht transformieren lassen, wahrend Gleichstrom nur mit rotierenden Umformern umzuwandeln ist, lassen es erklarlich erscheinen, daß allgemein Wechselstrom fur den Betrieb elektrischer Öfen vorgezogen wird Wechselstrommaschinen sind auch etwas billiger wie Gleichstrommaschinen, die Transformatoren lassen sich leichter in Ofennahe aufstellen, wie etwa eine Gleichstromdynamo, man kann deshalb kurzere Leitungen fur die Starkstromträger wahlen usw Das sind alles Vorteile von solchem Gewicht, daß ihnen gegenuber die Nachteile, welche mit der Phasenverschiebung usw verbunden sind, vollig in den Hintergrund treten

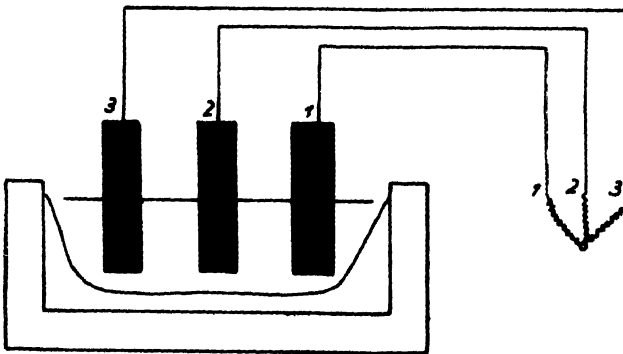



Abb. 34.

D. Die Elektroden, ihre Einführung in den Ofen und ihr Anschluß an den Leitungskabel.

1. Allgemeineres.

Die Elektroden bilden einen der wichtigsten Bestandteile der elektrischen Öfen. Von ihrer Haltbarkeit und ihrer gleichmaßigen Beschaffenheit hängt in der Mehrzahl der Falle der gute Gang der Operationen ab. Den hohen Anforderungen, welche man in erster Linie an ihre Leitfähigkeit, ihre chemische und mechanische Widerstandskraft stellt, entspricht kunstliche Kohle bzw. Graphit in den meisten Fällen am besten, doch mussen in anderen Fällen (z. B. als Elektroden fur Hochspannungslichtbogen), Metalle gewählt werden und als solche eignen sich dann Kupfer oder Eisen am besten.

Das wichtigste Material fur die Elektrodenherstellung bilden die kuntslichen Kohlen, welche in Spezialfabriken hergestellt werden und gegenwartig schon in hohen Qualitatsgraden und in großen Dimensionen (die großten Elektroden in den Ausmaßen 500 × 500 × 2000 mm), geliefert werden konnen. Wahrend man fruher mit einer Belastungsmoglichkeit von hochstens 3—4 Ampère pro qcm rechnen mußte, lassen die neueren Elektroden Belastungen von 5 Ampère pro qcm zu Bei allzuhoher Belastung (8—10 Ampère pro qcm) geraten sie freilich in Rotglut. Lichtbogenelektroden werden an ihrem einen Ende Temperaturen von etwa 3000 Grad ausgesetzt, an ihrem andern Ende gewohnlich wassergekuhlt und sie sollen sich bis auf ca 50 bis 60 cm Lange aufbrauchen lassen. Auf diese geringe Lange mussen sie also einen Temperaturabfall von nahezu 3000 Grad ertragen, das bildet eine harte Probe fur das immerhin etwas sprode Material!

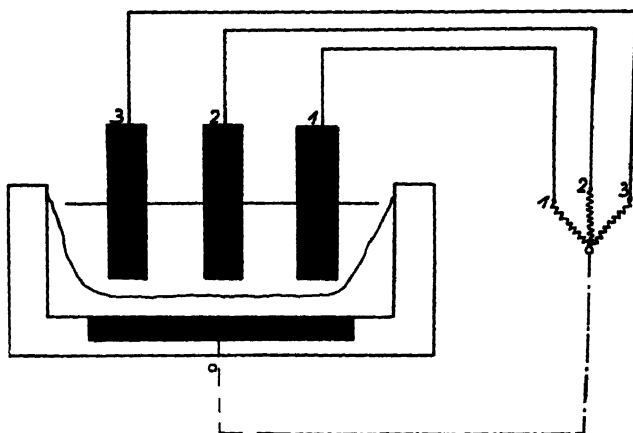
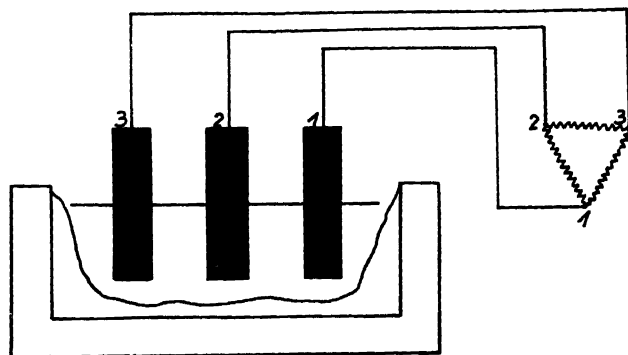



Abb. 35.

Abb. 36.

der Erhitzung werden die Elektroden durch Joulesche Wärme sowohl, wie durch Wärmeleitung ausgesetzt, beide dieser Erhitzungsarten verbraucht Energie, welche für den beabsichtigten Prozeß verloren geht. Die Größe dieser Verluste, welche in ungünstigen Fällen 15% des Gesamt-Energie-Verbrauches erreichen können, hängt von der Dimensionierung der Elektroden, ihrer Einführungsform, ihrer Länge und der Natur ihres Materials ab. Eine zwecklose Vergrößerung der Länge bedingt eine Verringerung des Wirkungsgrades, weil der unnötig hohe Spannungsverlust in der Elektrode dann einen größeren Energieanteil in Joulesche Wärme umsetzt, welche die Elektrode in zweckloser Weise außerhalb des Heizherdes erwärmt. Zu kurze Elektroden erhöhen hinwiederum die eintretenden Wärmeverluste durch Leitung, weil sich dann die besser leitenden Stromzuführungen, Fassungen usw. den heißen Teilen des Ofens stärker nähern und mehr Wärme wegführen.

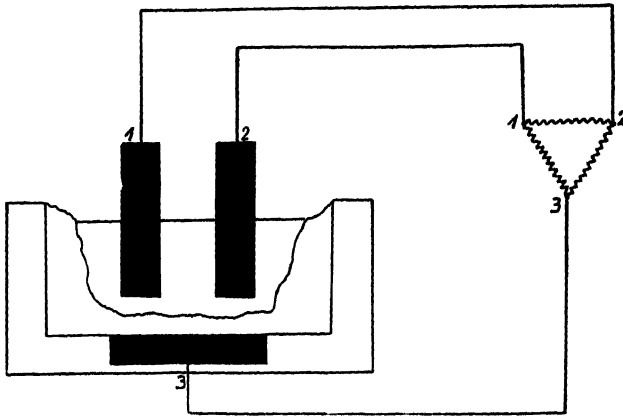



Abb. 37.

Ebenso ist es ungünstig, unnötig große Elektrodenquerschnitte zu verwenden (also mit allzu geringer Strombelastung des Elektrodenquerschnittes zu arbeiten), weil die Wärme-Leitungsverluste dann unverhältnismäßig schneller ansteigen als die Ersparnisse an Spannung. Bei welcher Elektrodenlänge u. Elektrodenbelastung das Optimum liegt, entscheidet in erster Linie die Natur des Elektrodenmaterials, in zweiter Linie aber auch die Konstruktion und Eigenart des Ofens.

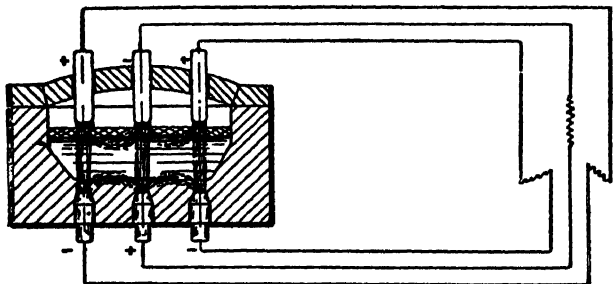



Abb. 38.

Möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit mit möglichst geringer Wärmeleitung im Elektrodenmaterial verbinden zu können, wäre für die Wärme-Ökonomie des Ofens sehr zu wünschen, aber im allgemeinen wachsen und fallen beide Eigenschaften zugleich. Immerhin gibt es darin auch Unterschiede. So leitet der künstliche Graphit den elektrischen Strom etwa 2,25 mal so gut, wie Durchschnitts-Elektrodenkohlen, während seine Wärmeleitfähig-

keit bei hohen Temperaturen etwa zehnmal so groß ist, wie diejenige der Kohlen Berucksichtigt man aber, daß die hohere Leitfahigkeit des Graphits die dreifache Strombelastung der Kohle zulaßt, so daß man fur gleiche Leistung Elektroden verwenden kann, deren Querschnitt nur ein Drittel mißt, so findet man das Verhaltnis der abgeleiteten Warmemengen etwa 3,3 1, welches nicht so sehr verschieden ist vom Verhaltnis der Leitfähigkeiten.

Was die Graphitelektrode besonders in Lichtbogenofen mit gewohnlichen kunstlichen Kohlen weniger konkurrenzfahig macht, ist nicht so sehr dieses Moment, als der viel höhere Preis des Graphits, welcher in diesem Falle durch

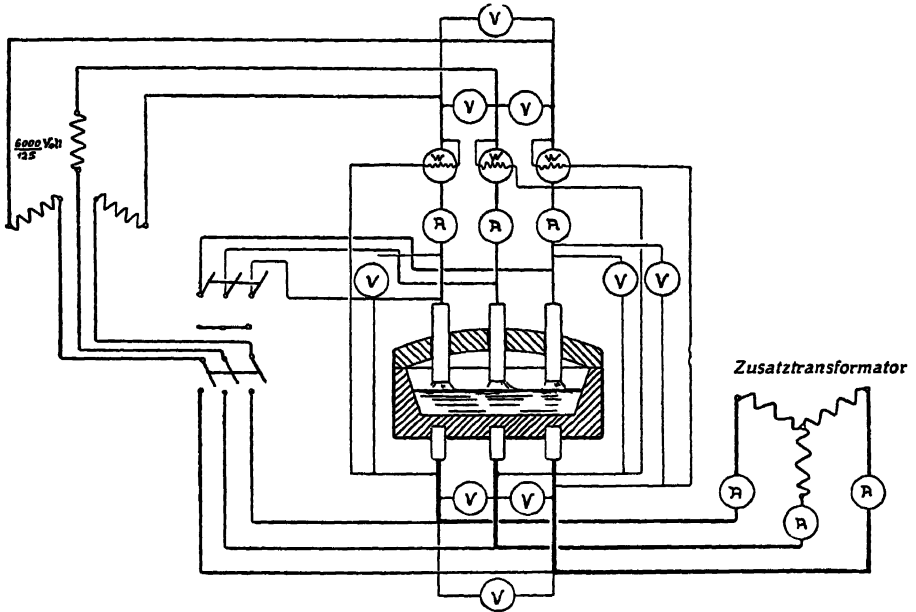



Abb. 39.

seine großere Widerstandskraft nicht genugend ausgeglichen wird, ferner der Umstand, daß man Graphit nicht in ebenso großen Stucken herstellt, wie kunstliche Kohlen

Allerdings sinkt die Qualitat der kunstlichen Kohlen im allgemeinen mit dem Format der Elektroden, weil die großeren Blocke schwerer gleichmaßig zu behandeln sind, weil die Pressung, die Erhitzung usw bei der Behandlung nicht gleichmaßig bis in die innersten Teile dringt usw Wahrend der Verwendung im Ofen bessert sich freilich die Qualitat der Kohlen, weil die starke Erhitzung, der sie dabei bis ins Innerste ausgesetzt werden, eine Nachbehandlung bedeutet, welche die Erzeugungsfehler an den heißen Enden zum Teile ausgleicht, auch gehen die Kohlen bei hoher Temperatur (allerdings erst im Temperaturgebiete von uber 2000 Grad), teilweise in Graphit uber und leiten dann besser. Dennoch kann man Kohlenelektroden von großerem Querschnitt nur mit kleineren Stromdichten belasten, als Kohlenelektroden gleicher Qualitat von kleinem Querschnitt

Dies allein schon (neben dem Umstand, daß gute Kohlenelektroden für viele Zwecke durch lange Zeit nicht in hinreichend großen Dimensionen hergestellt werden konnten, daß man große Elektroden aus einem Stück hätte herstellen können), hat dazu geführt, daß man die Elektroden aus einem Bündel prismatischer Kohlenstäbe zusammengesetzt hat. Man verwendete früher meist Kohlenstäbe vom Querschnitt 10×10 cm dazu, dann, als man größere Elektroden zur Anwendung brachte als bisher, zu deren Zusammensetzung man allzuviele Stücke von so kleinem Querschnitt gebraucht hätte, und als die Elektrodenfabrikation schon nennenswerte Fortschritte gemacht hatte und bedeutend stärkere Elektroden in gleich guter Qualität lieferte, ging man zu größeren Querschnitten der einzelnen Stücke über. Heute erreichen die Teilkohlen Querschnitte von 25×25 cm (in einzelnen Fällen sogar 50×50 cm)

In den Bündeln wurden die Elektroden entweder durch einen gemeinsamen Kopf, welcher die Summe der Stäbe umfaßte und zusammenhielt, vereinigt, oder auch auf ihrer ganzen Länge fest miteinander verbunden. Unterlagen sie einem geringen Verschleiß, so konnte man auch Metallplatten (z B Kupferbleche) zwischen ihre einzelnen Prismen schieben, um bessere Stromleitungen zu erzielen (siehe z. B den Carborundum-Ofen).

Dem Verschleiß unterliegen die Elektrodenkohlen infolge Bruch, Oxydation ihrer heißen Teile an der Luft, oder andern chemischen Angriffen (meist gleichfalls Oxydation, aber auch Auflösung u dgl.) durch den Einsatz, endlich durch Verdampfung oder Zerstäubung im Lichtbogen.

Die Verluste durch Bruch können sehr bedeutend und sehr unangenehm werden, weil die im Ofen verbleibenden Bruchstücke den Prozeß erheblich stören und zur Betriebsunterbrechung führen können. Brüche kommen um so leichter vor, je schwerer die Elektroden sind, horizontal eingeführte Elektroden sind größerer Bruchgefahr ausgesetzt, als vertikal herabhängende, deshalb geht man der horizontalen Einführung großer und gar beweglicher Elektroden gern aus dem Wege

Beim Erhitzen der Kohlen tritt ihre Schichtenstruktur, welche sie infolge der bei ihrer Herstellung angewandten Pressung besitzen, dadurch zu Tage, daß sie nach Schichten abblättern und schließlich an einer solchen Stelle reißen Diese Erscheinung tritt um so stärker in den Vordergrund, je geringer die Qualität der Kohle ist

Auch die chemischen Angriffe suchte man durch Verbesserung der Qualität der Kohlen und rationelle Betriebsleitung, welche z. B. den Kontakt glühender Kohlenteile mit der Luft auf ein Minimum beschränkten, herabzusetzen, auch durch Regelung der Beschickung und ihrer Bestandteile, z. B durch Lokalisierung größerer Mengen von Beschickungskohle in unmittelbarer Umgebung der Elektroden usw. Freiliegende Elektrodenoberflächen schützt man wohl auch durch Ummantelung mit Eisenblech, Zement, Zement-Asbest-Schichten, auch durch Drahtnetz, auf welches man Lehm auftragt u. dgl. m., gegen den Luftangriff.

Beim häufigen Regulieren der Stellung der Elektroden hilft allerdings eine solche Ummantelung nicht viel, weil beim Senken der Elektroden die Ummantelung erst im Ofen zerstört wird, dann beim Heben der Elektrode ein

hellglühender Teil derselben trotzdem wieder mit dem Luftsauerstoff in Berührung tritt und verbrannt wird. Der Elektrodenabbrand kann demnach nur bei gleichzeitiger guter Betriebsführung verringert werden, welche ein häufiges Heben und Senken der Elektroden zu vermeiden versteht

Auch der Teil des Elektrodenverbrauches, welcher auf Verdampfung und Zerstäubung zurückzuführen ist, nimmt mit steigender Qualität der Kohle bis zu gewissem Maße ab Er ist natürlich in Lichtbogenofen cet. par. am größten, weil in denselben, selbst dann, wenn die Lichtbogenerhitzung in größerem Umfange mit einer Widerstandserhitzung gepaart wird, stets an den Kohlen-Temperaturen von 3000 Grad und darüber auftreten. Selbst wenn der Ofenprozeß nur eine viel niederere Temperatur erfordert und wenn die Temperaturen im Heizherd die Grenze von etwa 2400 Grad nicht überschreiten, herrschen unmittelbar an der Elektrodenoberfläche, und wenigstens in der, oft nur millimeterdicken Gas-Schichte, die der Strom in Lichtbogenform durchsetzt, Temperaturen, welche zum Verdampfen und Bedingungen, welche zum Zerstäuben von Kohleteilen wohl hinreichen

Frische Elektrode
Elektroden-Stummel

Abb 40.

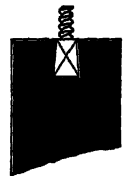
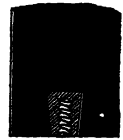



Abb 41

Um die Elektrodenstumpfe, welche von den Elektroden zurückbleiben, noch für Elektrodenzwecke weiter benutzen zu können, hat man es versucht, die Kohle immer wieder aneinanderzustückeln, eine „Elektrodenkette" aus ihnen zu bilden, welche bis zum letzten aufgebraucht werden kann.

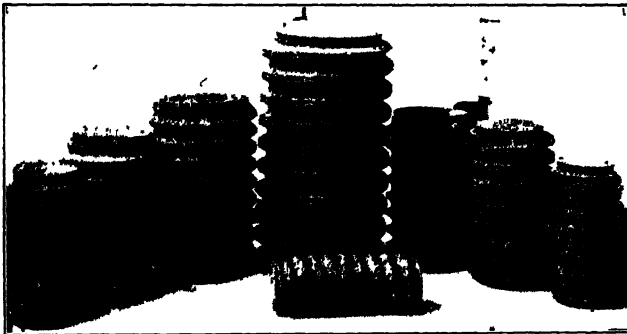



Abb 42

Und dies gelingt auch in gewissen Fällen Die Abb 40—45 versinnlichen, in welcher Art die Verbindung durchgeführt werden kann Als Bolzenmaterial verwendete man dabei in den Elektrodenteilen, welche in den Ofen reichen, vorzugsweise Graphit Eine Bearbeitung kann freilich nur an Elektrodenmaterialen vorgenommen werden, welche nicht zu hart und spröde sind, sich also in ihren Eigenschaften den Elektroden aus künstlichem Graphit mehr oder weniger nähern. Jede Bearbeitung ist teuer, unbequem und unsicher, deshalb verdient die Kettenbildung nach Abb. 40 den Vorzug, weil

sie eine Nachbearbeitung bei Verwendung entsprechend geformter Fassungen überflüssig macht. Analoge Verkettungen stellten die Planiawerke mit Schraubköpfen oder konischen Schraubköpfen her („Annippeln") Abb. 42—45.

Abb. 43

Die Befürchtung, daß bei der zuletzt erwähnten Kettenbildung an den Verbindungsstellen Kontaktfehler, größere Spannungsverluste usw. eintreten würden, hat sich in der Regel nicht bewahrheitet, weil die Kohlenstücke bei hoher Erhitzung wieder zusammenbacken und zusammenbrennen, was die Festigkeit der Verbindung erhöht und den Kontakt verbessert.

Je komplizierter allerdings ein Elektrodengefüge ist, aus je mehr einzelnen Teilen die Elektrode zusammengesetzt wird, je ungleichmäßiger die Abnutzung der einzelnen Teile erfolgt, desto schwieriger ist die Elektrodenkette praktisch zu bilden, bzw. zu erneuern. Ein Auskunftsmittel beim Arbeiten mit kleineren oder mittelgroßen Einheiten, trägt dieses Expeditiv doch allzusehr den Charakter eines Notbehelfes, um sich beim Arbeiten in ganz großen Dimensionen allgemein durchsetzen zu können.

Abb. 44

2. Elektrodenfassungen.

Ein wichtiges Detail bildet die Anschlußweise der Elektroden an die Stromleitungen. Die hierfür vorgeschlagenen Konstruktionen bilden Legion, es können hier nur die allerwichtigsten Typen herausgegriffen werden.

Die einfachste Form derselben besteht darin, bei Elektroden, welche sich hinreichend gut mechanisch bearbeiten lassen, Metallbolzen in die Enden einzuschrauben und diese entweder direkt an die Kabel zu schließen (Abb 46), oder mit ihrer Hilfe Leitungsbleche an die Elektrodenkopfe zu pressen Um die Verbindung mit der Leitungsschiene zu erleichtern kann man die Kopfschrauben gemaß Abb 46a formen. Aber diese Ausfuhrung hat sich selten bewahrt Metallbolzen, welche in Graphit eingeschraubt werden, geben zwar mit diesem guten Kontakt und konnen ofter wiederverwendet werden. Je harter und sproder aber die verwendete Kohlensorte ist, desto schwerer erhalt man eine gute Schraubenverbindung Bei schlechtem Kontakt bilden sich aber an den Schraubengangen kleine Lichtbogen aus, welche Schraubengänge abschmelzen, die Form der Bolzen verandern, ihre Wiederverwendung erschweren oder ausschließen usw Diese Mangel wurden auch durch wassergekuhlte Schraubenkopfe nach beistehender Abbildung 47 nicht vollstandig beseitigt, obwohl man durch Umgießen des Schraubenkopfes *B* mit leichtschmelzenden Legierungen *C* eine bessere Verbindung mit der Kohle herzustellen suchte (*D* dient als Fuhrung beim Regulieren der Elektrodenstellung).

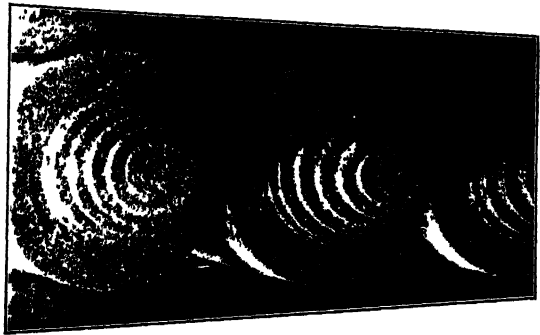
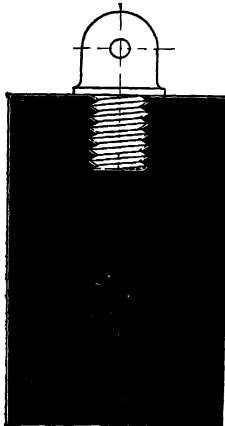
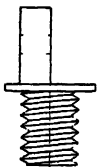
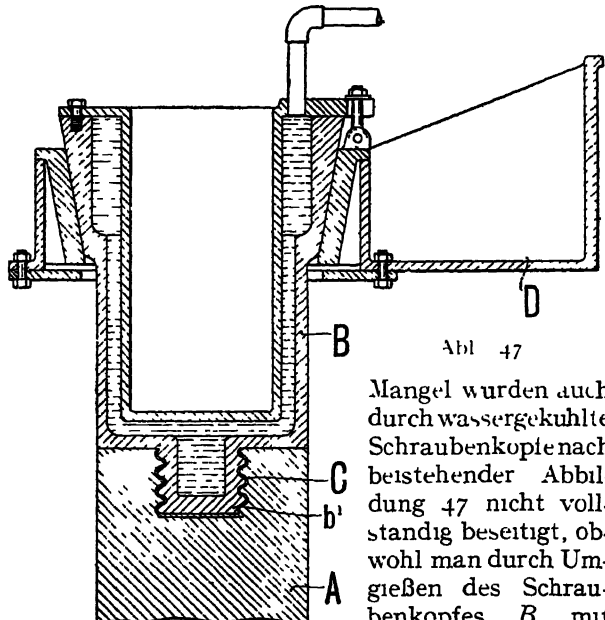



Abb 45

Abb 46

Abb 46a

Abb 47

Noch weniger befriedigt diese Verbindung dann, wenn die Elektroden, wie das bei vertikaler Einfuhrung die Regel ist (und in der uberwiegenden Mehrzahl der Falle werden ja die Elektroden vertikal von oben in den Ofenraum eingehangt), an den Verbindungsstellen aufgehangt werden sollen, weil sich dann die Bolzen, welche (wenigstens zeitweise) das volle Elektrodengewicht tragen mussen, losreißen. Um dies zu verhindern, wendet man dann wohl Gewindenippel mit Tragbolzen (Abb. 48) an, oder (was bei weitem vorzuziehen ist) Tragbolzen, welche von der Stromleitung unabhangig sind; aber die Anordnung wird dadurch komplizierter und erfordert eine vorherige Bearbeitung der Elektroden, oder die Herstellung derselben in bestimmten komplizierteren Formen

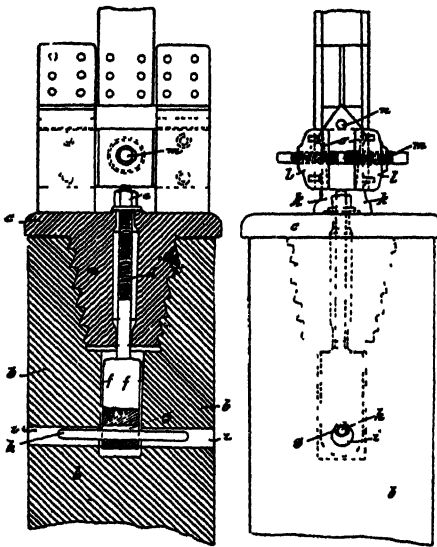



Abb 48

Kappen, welche die Elektrodenenden umfaßten (Abb 49) wurden auch verwendet, man goß sie wohl an die Enden oder verband sie mit denselben durch leichtschmelzende Legierungen, aber der Kontakt war meist kein guter.

Im allgemeinen bevorzugt man daher Elektrodenfassungen, welche den Kontakt durch angepreßte Flachen vermitteln und eventuell mit Tragbolzen versehen sind.

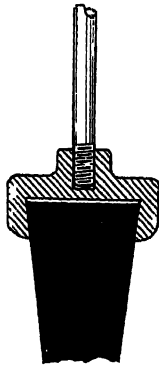
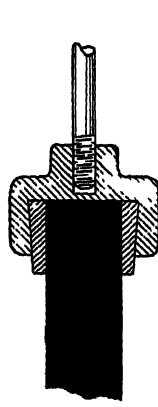
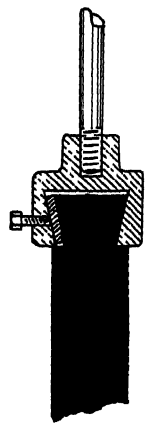



Abb. 49 Abb. 50. Abb 51 Abb 52

Eine der altesten Formen bildet die Schwalbenschwanz-Fassung (Abb 50), die zwar einfach ist, aber, besonders bei kleinen Elektroden, auch nicht dauernd befriedigt. Um guten Kontakt zu erzielen, muß man sie (unter Zwischen-

legung von Kupferdrahtgewebe, Metallfolie oder Verwendung eines Graphitkittes) durch Anziehen von Schrauben (die nach Erwärmung nachzuziehen sind) fest an die Kohlenenden pressen (siehe Abb. 51 u. 52), und dies hat zur Folge, daß der Schwalbenschwanz, oder Teile desselben früher oder später abspringen. Wenn sich die Fassung im Gebrauch verzogen hat, wird die Berührungsfläche ungleichmäßig, und ein Anpassen oder Nacharbeiten der Fassung ist nicht leicht.

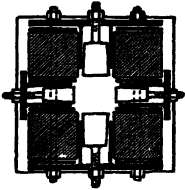



Abb 53

In dieser Hinsicht ist eine Fassung, wie sie auf Abb. 51 dargestellt ist, besser, weil die flach an die Seitenenden der Elektrode angepreßten Backen-Platten schwer zu Elektrodenbrüchen führen und sich schwerer verziehen; doch ist der Kontakt trotzdem nicht immer ein guter (wenn ein Anpassen hier auch leichter auszuführen ist) und die Stromdichte verteilt sich (wie bei der Schwalbenschwanz-Fassung) nicht gleichmäßig über die ganze Berührungsfläche, weil die Stromlinien sich im Eisen zusammendrängen und solange wie möglich im Eisen verlaufen, so daß an den Enden der Metallbacken viel höhere Stromdichten auftreten, wie an den anderen Berührungsflächen des Metalles mit der Kohle.

Abb 54

Bei der Konstruktion nach den Abb 53—55 werden Kupferblechstreifen fest an die oberen, aus den Elektrodenblöcken emporragenden Kohlenenden mittels Keilen angedrückt, die Enden der Kupferblechstreifen werden ihrerseits mit den Kabelenden verbunden.

Abb 55

Eine eigenartige Kontaktverbindung ist bei den A l b y - Öfen verwendet worden (Abb 56, 57). Es werden bei derselben Kontaktplatten *a* mittels Keilen *b* eingepreßt. Letztere lehnen sich gegen Längsschrauben *c*, welche eine Reihe quer durch die Elektrodenbündel reichender Zangen *d* vor seitlichem Ausweichen bewahrt.

Um die Stromlinien senkrecht zur Berührungsfläche Metall—Kohle verlaufen zu lassen und also eine gleichmäßigere Verteilung des Stromes über die ganze Kontaktfläche herzustellen, dient die Anordnung der Abb 58, welche zuerst von italienischen Karbidfabriken in Verwendung genommen wurde und die schon einen höheren Grad der Vervollkommnung aufweist. Wie man

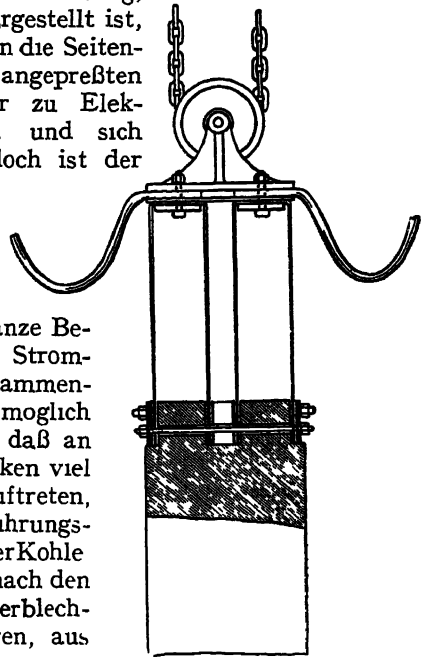
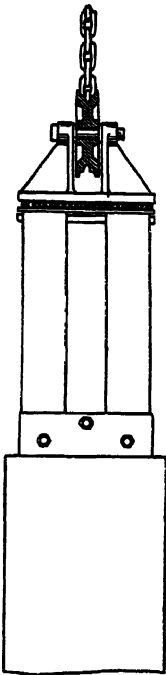
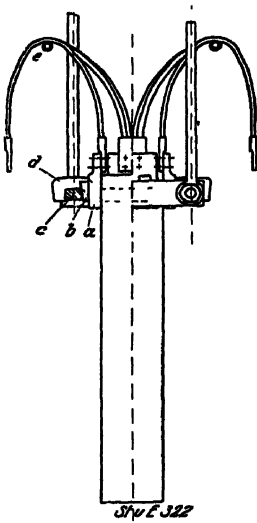



Abb 56

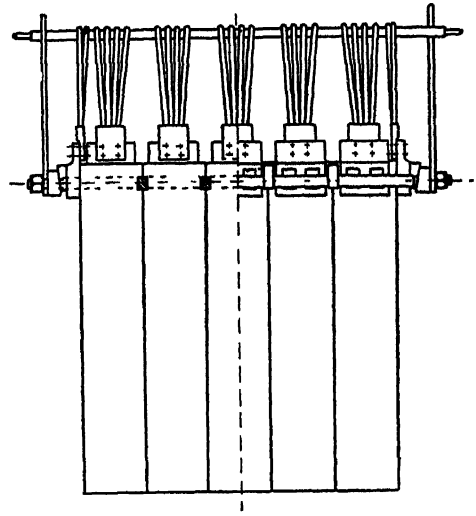



Abb 57

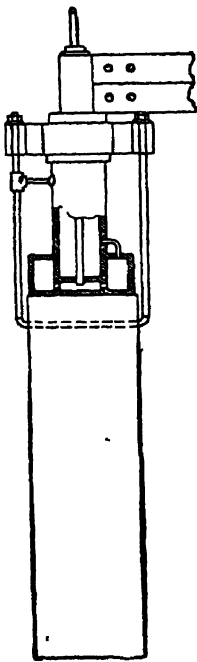



Abb. 58.

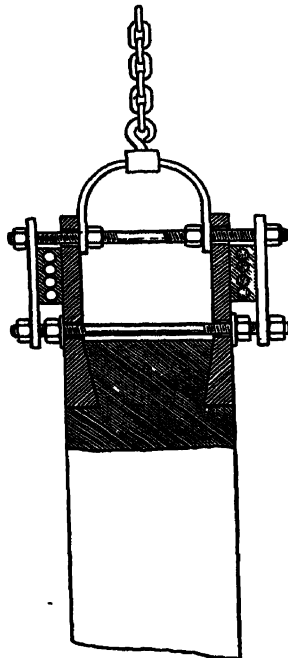



Abb 59

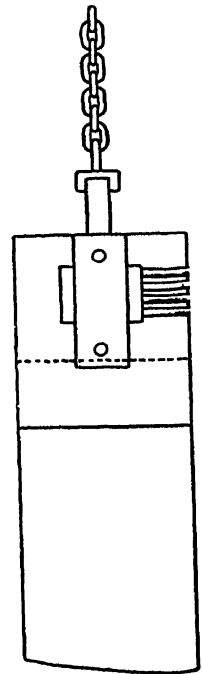



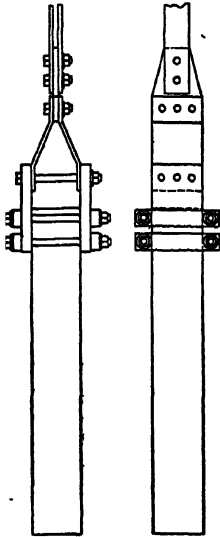
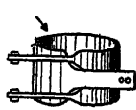
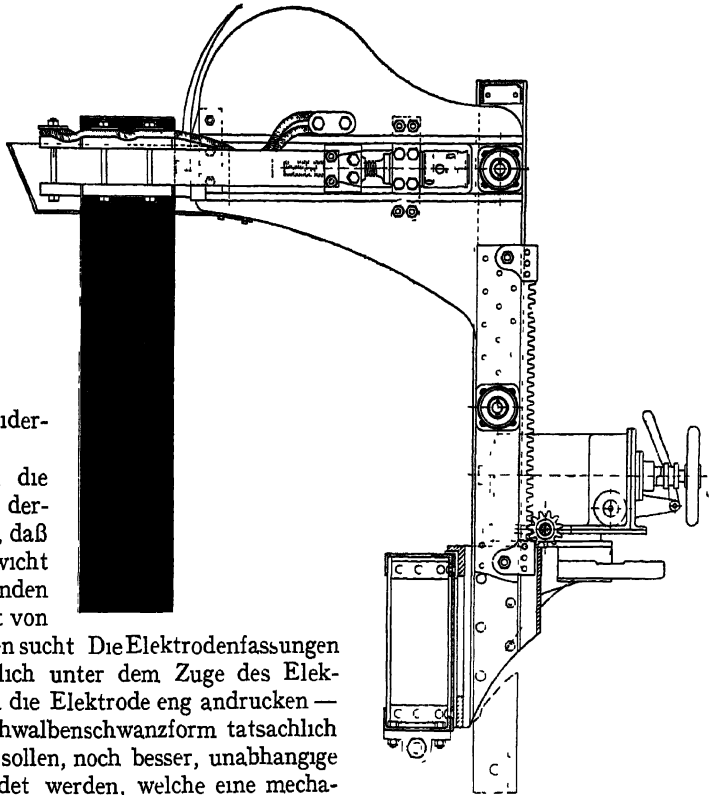
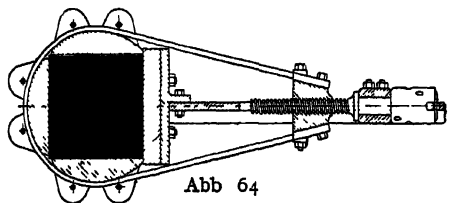
Abb. 60.

der Abbildung entnimmt, liegt die Stromrichtung hier senkrecht zur Kontaktfläche, die Stromlinien laufen an keiner Stelle der Metallfassung parallel mit der Elektrodenkohle. Die Elektroden werden durch einen unabhängigen Tragbolzen getragen, der auch beim Anpassen des Kopfes als Widerlager dient.

Abb 61

Abb 62

Abb 63

Abb 64

Wichtig ist es, die Elektrodenfassung derart zu konstruieren, daß das Elektrodengewicht die stromzuführenden Metallplatten nicht von der Kohle abzuheben sucht. Die Elektrodenfassungen sollen sich womöglich unter dem Zuge des Elektrodengewichtes an die Elektrode eng andrücken — dies ist bei der Schwalbenschwanzform tatsächlich der Fall — oder es sollen, noch besser, unabhängige Tragbolzen verwendet werden, welche eine mechanische Beanspruchung der Fassung durch die Aufhängung vermeiden lassen. Nach Möglichkeit soll die Verwendung von Graphitschmiere, Kupferdrahtgaze od. dgl zur Herstellung eines hinreichend guten Kontaktes zwischen Elektrode und Elektrodenkopf vermieden werden, weil sie oft gerade dazu führt, daß die Elektrodenfassung ausbrennt, es muß vielmehr angestrebt werden, daß die Fassung sich der Kohle so innig anpaßt, daß ein genügend guter Kontakt ohne Zwischenlagerung irgendeines dritten Körpers erreicht wird.

Solange man kleinere Einheiten verwendet, bietet die Schwalbenschwanzform der Fassung einen Vorteil: sie erleichtert die Bildung von Elektrodenketten. Es gelingt nämlich bei genügender Sorgfalt (solange die Fassung nicht verzogen ist!) den Elektrodenkopf in der Fassung scharfkantig und in ziemlich unversehrtem Zustande zu erhalten, bis ein großer Teil der Elektrode aufgezehrt ist. Nimmt man dann den Elektrodenstummel aus der Fassung, so

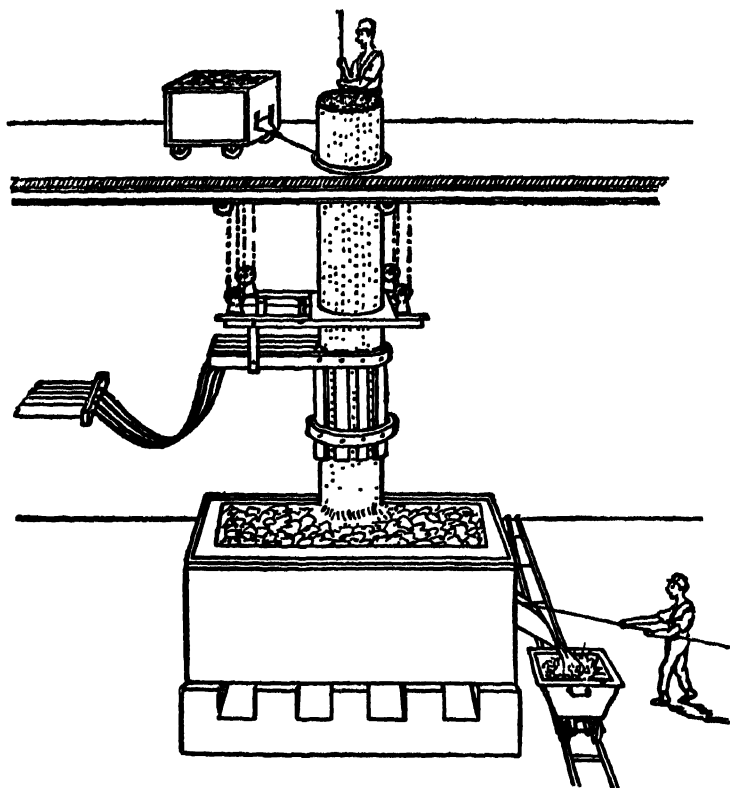



Abb 65

kann man ihn in ein entsprechendes ausgespartes Negativ im Fußende einer neuen Elektrode einsetzen und den Stummel so bis zum völligen Aufbrauch weiter verwenden (siehe Abb. 40). Die Fugen füllt man mit Graphitschmiere aus, welche bei höherer Temperatur mit der Kohle festbrennt.

Da die Schwalbenschwanzfassungen trotzdem nicht befriedigten, hat man sie später zweiteilig, und zwar aus zwei symmetrischen Stücken hergestellt, welche sich durch Schrauben verbinden und zusammenziehen lassen. Diese zweiteiligen Fassungen sind viel besser, sie lassen sich leichter anpassen und nacharbeiten, brennen infolgedessen viel seltener aus und verziehen sich auch nicht so häufig. Bei der Konstruktion nach Abb. 59—61 (Keller-Leleux) wirken die Schraubenbolzen als Hebel und pressen die Backen fest an.

Schellen- und Spannbander, wie eines auf Abb. 62 dargestellt ist, dienen vorzugsweise bei kleinen Öfen.

Viel verwendet werden Band- und Zangenfassungen besonders bei größeren Öfen. Abb 63, 64 fuhrt eine altere Konstruktion (H è r o u l t) derselben vor. Sie besteht aus 4 Eisenplatten, deren eine fest an den horizontal ausladenden Tragerarm befestigt war, während die anderen 3 Platten an die Leitungskabel geschlossen und durch biegsame Metallbander, die mittels Schrauben angezogen werden, fest an die Kohle angedruckt wurden, wobei die fix angeordnete vierte Platte als Widerlager diente.

Bei neueren Konstruktionen werden eine großere Anzahl solcher Kontaktplatten aus Eisen durch verschiedene Mittel an die Kohle-Elektroden gepreßt, so zwar, daß sie sich leicht anziehen oder luften lassen. Beim Luften gleitet die Elektrode durch die Fassung herab, und dies dient so der (oft automatischen) Regulierung ihrer Stellung. Die Metallumkleidung, mit welchen man die großen Elektroden meist versieht, erleichtern dabei die Aufrechterhaltung guten Kontaktes und die gleichmaßigere Verteilung der Stromdichte.

Das Bestreben, vom Elektrodenmaterial soviel wie moglich auszunutzen, ehe man die Elektroden durch neue ersetzt, laßt es, besonders in jenen Fallen, wo die Bildung von Elektrodenketten nicht in Frage kommen kann, wunschenswert erscheinen, die Elektroden bis auf einen kurzen Stummel aufzubrauchen, ehe man sie durch neue ersetzt, auch ist es an und fur sich vorteilhaft, die elektrische Energie moglichst unverkurzt an den Ort ihrer Wirkung zu leiten, um die Kraftverluste zu verringern Dem steht die Gefahrdung der Elektrodenfassungen durch die Erhitzung entgegen, welche cet par um so starker wird, je kurzer die Elektroden werden Aber auch an langeren Elektroden konnen sich, gar bei hoherer Strombelastung, bei Kontaktfehlern, an den Ubergangsstellen usw die Fassungen so stark erhitzen, daß sie beschadigt werden Um sie zu schutzen, werden sie deshalb fast in allen Ofentypen, ganz besonders aber in Lichtbogenofen, durch Kuhlwasser gekuhlt, das man meist in Form eines kontinuierlichen Stromes durch Hohlraume leitet, welche in den Elektrodenkopfen ausgespart sind Hierzu braucht man große Wassermengen, welche sich auf etwa zwei Kubikmeter pro Kilowatt-Tag veranschlagen lassen.

Diese Wasserkuhlung der Elektrodenkopfe, welche an und fur sich Energie verbraucht, fuhrt auch leicht noch zu erheblichen weiteren Kraftverlusten durch Nebenschlusse, und es ist auch nicht ganz gefahrlos, fortlaufend solche Wasserquantitaten uber den Ofen zu leiten Es ist schon vorgekommen, daß Wasser, welches beim Undichtwerden der Leitungen oder der Kuhlmantel in den Ofen geflossen ist, dort heftige Explosionen hervorgerufen hat

Sicherer und mit geringerem Wasserverbrauch verbunden ist die Kuhlung der Elektrodenkopfe durch Streudusenaufspritzung, welche J. B a u m a n n zuerst 1902 vorgeschlagen und eingefuhrt hat, sie ist leichter zu montieren, schließt Nebenschlusse aus usw. Die Kuhlung der Elektrodenfassungen verbraucht immerhin 5 bis 10 Prozent der gesamten Energie!

3. Die Söderberg-Elektrode.

Den bedeutendsten Fortschritt bildet aber fraglos die kontinuierliche Elektrode S o d e r b e r g s , welche geradezu einen Umschwung in die Elektro-Öfen-Industrie gebracht hat[1])

S o d e r b e r g nutzt die hohe Temperatur des Ofens bzw der unter Strom stehenden Elektroden aus, um letztere in demselben zu bilden, bzw. fertig zu brennen. Man stellt bekanntlich die Elektrodenkohlen aus einem Gemisch von Anthrazit, Koks, evtl. etwa Graphit mit Teer, Pech u. dgl. m her, indem man sie zu einer plastischen Masse mischt, welche sich unter hohem Druck in Formen pressen laßt. Diese Preßkörper stellen zunachst infolge der Trennung der einzelnen leitenden Partien durch die schlechtleitenden Bindemittel schlechte Leiter vor. Erst durch starke und lange Erhitzung wird der Preßkörper in eine gut leitende Elektrode ubergefuhrt. Um den rohen Preßkörper aber trotzdem gleich als Elektrode verwenden zu konnen, verband sie S o d e r b e r g mit guten Leitern. Er stampfte in Eisenformen von 300, 350, 2000 mm ∅ Eisenstäbe von 10 mm Querschnitt in die Masse ein und erhielt dadurch eine Elektrode, welche von Haus aus genugend gut leitete und deren Kohlekörper

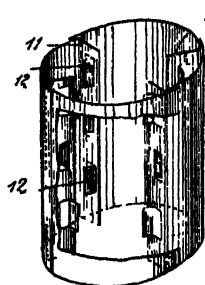



Abb. 66

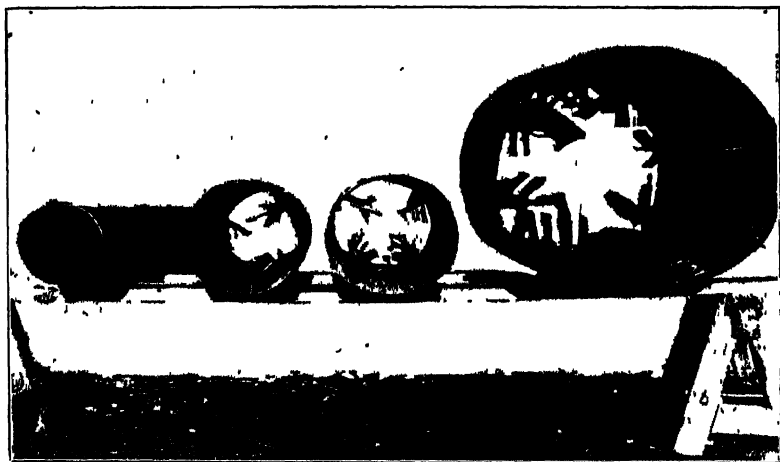



Abb 67

bei hinreichender Annaherung an den Heizherd in gute Elektrodenkohle überging.

[1]) Schwed Pat 90017, D R P 317 690, 324 741, 331 251, 407 561, 414 672, 417 202, 420 035, 425 443, 427 355, 429 387, 440 695, 443 907 Ferner vgl. Centralblatt der Hutten- und Walzwerke 1926, Nr. 2. Die S o d e r b e r g Elektrode ist Eigentum der D e t N o r s k e A k t i e s e l s k a b f o r E l e k t r o k e m i s k und wird in Deutschland von der L u r g i A p p a r a t e b a u G e s Frankfurt a. M vertrieben.

Dies bildete eine Zwischenstufe der Entwicklung, vollendet wurde dieselbe erst, als Söderberg die Elektrode durch Einstampfen der Kohlemasse in einen Eisenblechmantel, der zugleich als Form und Hilfsleiter diente, herstellte. Man erreicht dabei auch den Vorteil, im Mantel höhere Stromdichten anwenden zu können, als früher in den Eisenkernen. Es ergibt sich nämlich, daß der Mantel Stromdichten von 4 Ampere pro qmm vertragen kann ohne besonders heiß zu werden, während Eisenstangen nur Belastungen von 1,5—2 Ampere vertrugen (die Elektrodenkohle kann man nur mit etwa 0,06—0,1 Ampere pro qmm belasten, ohne daß sie glühend wird). Damit war aber die Möglichkeit gegeben, die Elektrode kontinuierlich über dem Ofen selbst in dem Maße herzustellen, in welchem sie beim Prozesse aufgezehrt

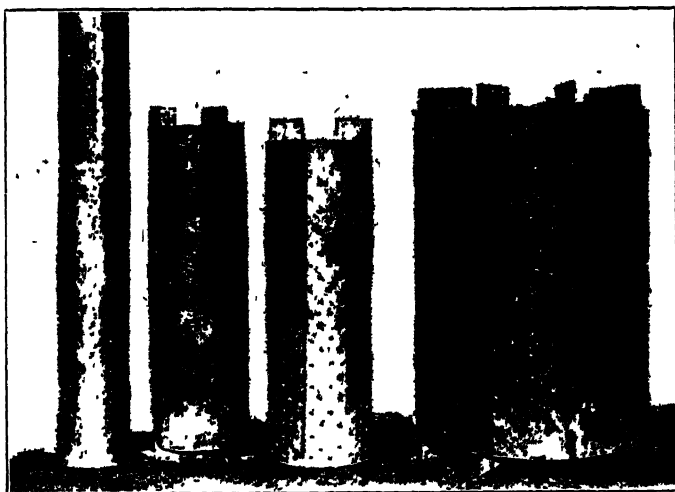



Abb 68

wird Wie dies geschehen kann wird durch die Abb 65 u. 71 schematisch verdeutlicht, während die Abb 69 u 70 eine ausgeführte und in Betrieb stehende Anlage vorführt

Bei offenen Öfen wird meistens oberhalb des Ofens eine Kammer (s Abb. 69) angeordnet, in welcher der Blechmantel der in Betrieb befindlichen Elektroden ständig durch Aufschweißen oder Annieten neuer zylindrisch geformter, oder auch anders profilierter Mantelteile verlängert wird. In den dabei gebildeten Hohlraum wird Elektrodenmasse eingestampft Um eine bessere mechanische und elektrische Verbindung der Masse mit dem Eisenblechmantel zu erhalten, läßt man Rippen 11 oder Lappen 12 (siehe Abb. 66—68) in das Innere ragen

Das Nachrücken der Elektrode erfolgt durch Lüften der Stromführung, am besten eignet sich dazu eine Backenfassung (siehe Abb. 69) Gelangt die Elektrode beim Sinken in den Bereich der vom Ofen ausgestrahlten Wärme, so wird ihre Masse erst schwächer, dann stärker gebrannt und geht in gute

Elektrodenkohle über. Die Gase, welche dabei entstehen, ziehen durch Löcher im Eisenblechmantel ab. Von bestimmter Höhe ab ist die Elektrode selbstleitend, J o u l e sche Wärme befördert natürlich diesen Vorgang, welcher auch dadurch unterstützt werden kann, daß man den verwendeten Anthrazit kalziniert, ehe man ihn dem Gemisch einverleibt.

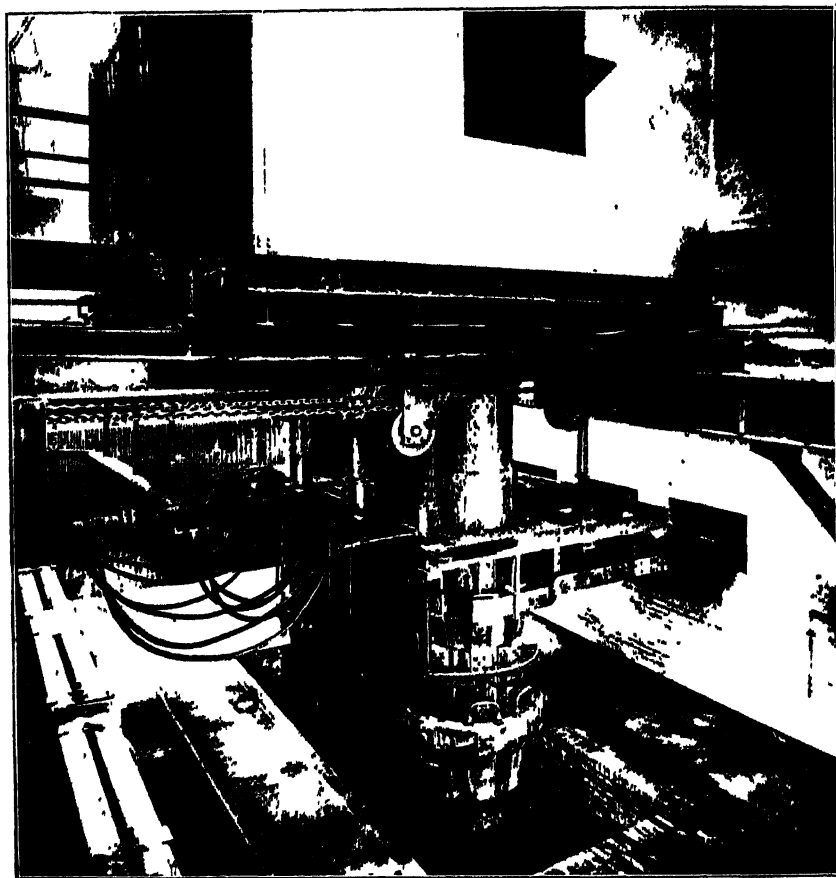



Abb. 69.

Solche Elektroden werden in Großen bis zu 2,5 m Durchmesser für Gleichstrom und bis zu 1 m Durchmessern für Wechselstrom ausgeführt, der Blechmantel (meist aus Eisen) weist je nach dem Durchmesser etwa 5—10 Prozent des Gewichtes der Elektrode auf, zu seiner Herstellung dient normal Blech von 0,8—1,25 mm Stärke unter Umständen auch 2 mm. Die Elektroden können mit Stromdichten von 10 Ampere pro qcm belastet werden, sie haben ein spezifisches Gewicht von 1,5 und eine Festigkeit von

Abb 70

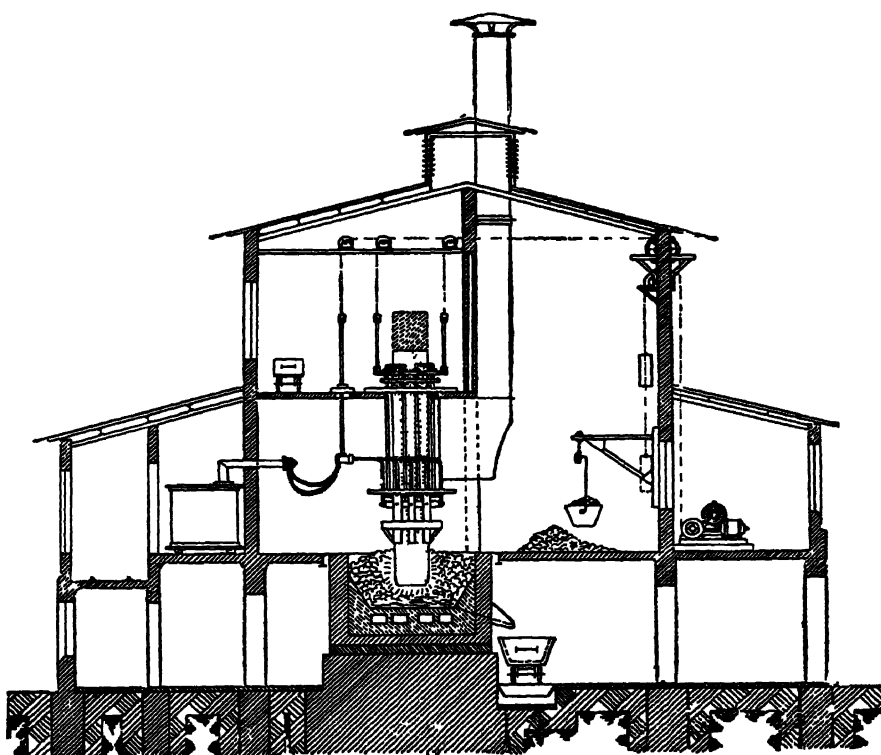



Abb 71

150 kg pro qcm. Ihr spezifischer Widerstand mißt bei gewohnlicher Temperatur 0,007 Ω, der Widerstand heißer Elektroden sinkt aber auf 33 Ω pro qmm bei 1 m Lange. (Also auf 0,0033 Ω bei 1 qm Querschnitt, auf rund 0,0044 Ω bei 1 m Durchmesser.)

Die Vorteile, welche die Verwendung solcher Elektroden bringt sind bedeutende. das Auswechseln der Elektroden, ihre Nachbearbeitung, ihr Anschluß an die Fassung usw., entfallt völlig, die Elektrode ist wesentlich billiger, weil sie von der Fabrik mit einfachster Vorrichtung, in eigener Regie unter Ausnutzung der Ofenwarme, hergestellt werden kann. (Die Kosten werden unter Einrechnung der Amortisation der Anlage fur Elektroden von 80—100 cm Durchmesser, zu 6—10 Cents pro Kilogramm angegeben, gewohnliche Elektrodenkohlen kosten 10—15 Cent pro kg, Graphit 25—30 Cent.)

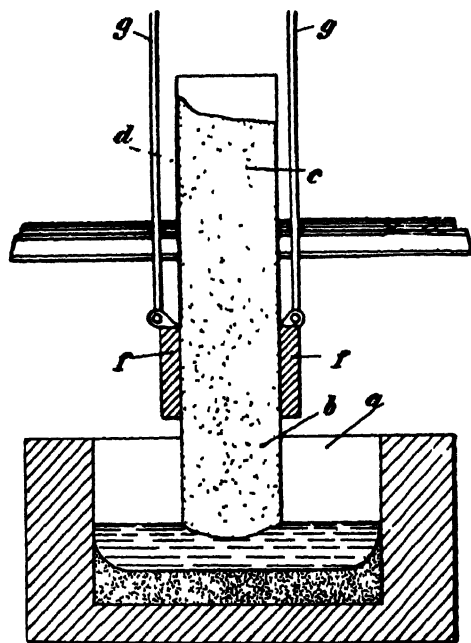



Abb 72

Der Anschluß der Elektroden ist einfacher, der Eisenblechmantel bildet einen gewissen Schutz gegen Abbrand, die Anordnung ermoglicht die Verwendung kürzerer Starkstromleitungen, es gibt keinen Elektrodenabfall mehr, Elektrodenbruche kommen kaum mehr vor, man braucht kein Elektrodenlager mehr zu unterhalten usw

Der Eisenblechmantel schmilzt uber dem Ofen ab (schutzt also die Elektrode nur dann vor Abbrand, wenn ihre Stellung nicht zu haufig reguliert wird), das geschmolzene Metall des Mantels gelangt in den Ofen, in welchem es manchmal einen unerwunschten Zusatz bildet Man wahlt dann ein anderes Metall oder fuhrt das Mantelblech ablosbar aus. Hiernach arbeiten bereits mehrere Werke. Soderberg hat auch eine Anordnung angegeben, bei welcher man Elektroden ohne Metallmantel verwenden konnen soll Die Elektrode wird dazu an ihrem unteren Teil aufgehangt und durch ihr eigenes Gewicht zusammengedruckt, indes sie infolge der hohen Temperatur festgebrannt wird. Die Aufhängung kann von außen (Abb 72), oder von innen (Abb 73), im letzteren Fall in einem Hohlkanal, in Richtung der Elektrodenachse erfolgen Dem Abbrande der Elektrode gemaß verschiebt sich der Aufhangepunkt.

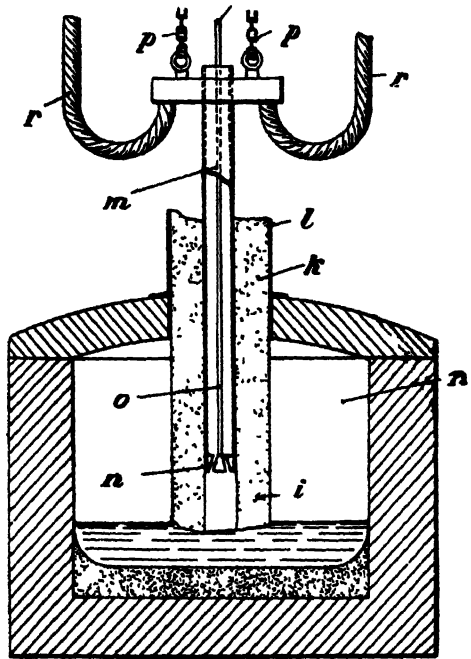
Die Söderberg-Elektrode kann auch als Hohlelektrode ausgefuhrt werden, wobei die Ofengase durch den Hohlraum der Elektrode abgesaugt werden, um gegebenenfalls in einer Reinigungsanlage, z. B. elektrostatisch nach dem Cottrell-Möller-Verfahren gereinigt zu werden Hierdurch wird die Abgasmenge wesentlich herabgesetzt.

Die Söderberg-Elektroden finden in allererster Linie bei der Karbidfabrikation Verwendung, fast in ebensogroßem Umfange aber auch zur Herstellung von Elektrostahl und von Ferrosilizium, ferner zur Roheisengewinnung, Korundfabrikation usw. Sie eignen sich fur Elektro-Öfen sowohl mit kontinuierlichem wie mit diskontinuierlichem Betrieb und sehr großen bis herab zu den kleinsten Dimensionen.

Abb 73

E. Materiale für den Ofenbau.

Die Anforderungen, welche an die Ofenbaumateriale gestellt werden, sind hohe, in verschiedenen Fällen aber natürlich verschiedene. Während man bei nichtmetallurgischen Prozessen die Beschickung selbst als eigentliches Herdfutter zu benutzen sucht ist es in anderen (z. B. beim Erschmelzen von Metallen oder Legierungen) unvermeidlich, daß die hergestellte Schmelze und ihre Schlacke usw. mit dem Ofenfutter in direkte Beruhrung tritt, in anderen Fallen sind es wieder abgezogene Gase (z B bei der Phosphorgewinnung), welche auf das Futter einwirken konnen usf. Das Material des Ofenfutters muß jeweils derart gewahlt werden, daß es die entsprechende chemische Widerstandsfahigkeit aufweist, außerdem muß es aber naturlich auch mechanisch hinreichend widerstandsfahig, vor allem dicht sein, um den chemischen Einwirkungen besser widerstehen zu konnen, keinen Anlaß zu Ofendurchbruchen zu geben usw , endlich muß es bei den Temperaturwechseln, welchen es ausgesetzt wird formbestandig sein und genugende Widerstandsfahigkeit gegen hohe Temperaturen aufweisen.

Das Futter wird entweder aus Steinen zusammengesetzt, oder mittels Stampfmasse hergestellt. Manchmal stampft man einen Teil aus (dann vorzugsweise den Boden) und mauert die Seitenwande aus Alle feuerfesten formbeständigen Materiale, welche genugende chemische Indifferenz aufweisen, kommen dafur in Betracht Unter diesen sind Schamottesteine, Quarze, Kohlesteine, oder Kohlestampfmasse, Halbschamotte- oder halbsaure Steine, basische Steine, basische Stampfmassen (vorzugsweise aus Dolomit oder Magnesit), Gemische aus solchen Substanzen gegebenenfalls mit besonderen Zuschlagen (z. B. Karborumdumzuschlag) fur den angestrebten Zweck besonders geeignet.

Selbstverständlich kommen als Futter für basische Prozesse nur basische, als solches für saure Prozesse nur saure Materiale in Betracht, auch muß die Zusammensetzung eine solche sein, daß die einzelnen Teile gegenseitig nicht chemisch aufeinander einwirken. Setzt man das Futter aus Steinen zusammen, so sind die Fugen mit Kitt oder Mörtel zu verschließen, welcher denselben Anforderungen zu entsprechen hat und genügende Bindekraft besitzt. Kohlesteine verbindet man am besten durch Kohlenstoff-Teer-Gemische, die dann festbrennen, auch Dolomit kann mit Teer, besser mit einem Gemisch von Teer und Dolomitsand verbunden werden, Magnesit verbindet man durch Magnesitmehl, dem entweder Teer zugeschlagen ist, oder das durch Behandlung mit etwas Salzsäure in Magnesiazement (Oxychlorid) übergeführt wird. Schamotte wird mittels Kalkbrei-Sand-Gemischen evtl. unter Zuhilfenahme von wenig Bindeton zusammengefügt usf.

Am widerstandsfähigsten ist im allgemeinen ein *Kohlefutter*, ein solches kommt aber nur dann in Frage, wenn seine reduzierende Wirkung unschädlich ist, also vorzugsweise bei der elektrischen Erzreduktion, als Teilfutter (für den Boden) bei der Karbidbereitung usf. bei welcher man oft davon Vorteil zieht, es als leitenden Herd zu benutzen.

Schamottesteine dienen vorzugsweise zur Herstellung der Mauerwerke, welche das Ofengerüst bilden und wärmeisolierend wirken sollen, ferner zur Auskleidung von Ofengewölben usf. wenn diese keiner allzuhohen Temperatur ausgesetzt werden, also bei Widerstandserhitzung oder in Induktionsöfen nicht aber für Lichtbogenöfen. Sie sind gegen Temperaturschwankungen weniger empfindlich als saure Steine, besonders dann, wenn sie mit wenig Bindeton hergestellt worden sind. Bei der Erhitzung schwinden sie, durch Quarzzusatz kann das Schwinden etwas ausgeglichen werden.

Zur Auskleidung von Ofenteilen, welche sehr hohen Temperaturen ausgesetzt sind, z. B. von Ofengewölben für Lichtbogenöfen dienen häufig *Quarzsteine*, Silikasteine usf. Die ersten Quarzsteine wurden schon vor ca. 100 Jahren in England unter Benutzung von natürlichen Dinassandsteinen hergestellt. Das gemahlene, etwa 98% SiO_2 enthaltende Gestein wurde mit ca. 2% Kalk gebunden, geformt und scharf gebrannt, diese Steine gelangten unter dem Namen „*Dinas*"-Steine in den Handel. Ähnliche Steine wurden dann auch in Deutschland hergestellt.

Vor den Schamottesteinen zeichnen sich die Quarzsteine dadurch aus, daß sie nicht schwinden, größere Feuerbeständigkeit aufweisen, aber spröder sind. Man unterscheidet 3 Hauptsorten von Quarzsteinen.

1. Silikasteine aus Findlingsquarzit mit ca. 2% Kalkbindung (95—99% SiO_2).

2. Englische Dinassteine aus Kohlensandstein oder Feldquarzit mit Kalkbindung, Kalkdinas (92—98,5% SiO_2).

3. Quarzsteine mit Ton als Bindemittel, sog. Tondinassteine, Tonquarzsteine (mit 80—90% SiO_2) 2,5—9% Tonerde, 0—3% Kalk).

Das Wachsen der Quarzsteine beim Brennen ist meist unerheblich, es ist bei Dinassteinen deutlicher, als bei Hornstein, den kristallinischen zieht man amorphe oder klastische Quarzite vor.

In seltenen Fällen dient auch Kalk als Futtermaterial für die Ofen-

auskleidung. Moissan verwandte ihn bei seinen Laboratoriumsöfen, zur Herstellung künstlichen Korundes bediente man sich seiner usf.

Außerordentlich wichtige Materiale für die Herstellung des Ofenfutters bilden Magnesit und Dolomit. Sie finden hauptsächlich in Elektrostahlöfen Verwendung, ersteres meist in Form künstlicher Steine, letzterer vorwiegend als Stampfmasse Während es zahlreiche Fundstätten von gutem Dolomit gibt, welches bekanntlich ein Gemisch von kohlensaurem Kalk und Magnesia vorstellt, wird Magnesit auf europäischem Boden fast nur in Euboa und in Steiermark in bedeutenden Mengen abgebaut. Magnesit hat mehr neutralen Charakter Dolomit ist stärker alkalisch, doch liefert Magnesit Steine welche gegen Feuchtigkeit unempfindlich sind, während dies bei Dolomit nicht der Fall ist.

Da Magnesit stark schwindet (Veitscher Magnesit stärker, als der in Euboa gewonnene) muß man ihn vorher stark sintern lassen, dann wird er fein gepulvert, oft auch mit Teer gemischt unter hohem Druck zu Steinen gepreßt. Diese künstlichen Steine sind vor ihrer Verwendung als Ofenfutter nochmals zu brennen.

Dolomit wird vorgebrochen, dann gesintert. Das so vorbereitete Material zerkleinert man in Kugelmühlen oder Kollergängen auf etwa 10 mm Größe und mischt es mit 6—10% Teer, der in den Temperaturgrenzen von 240—280° destilliert zu einer plastischen Masse mit welcher man den Ofenkörper ausstampft.

Das Ofenfutter muß natürlich in allen Fällen, in welchen es einer Formveränderung unterliegen kann derart eingebaut sein, daß es eine gewisse Bewegungsfreiheit bewahrt, darauf ist auch beim Ausfüllen der Fugen Bedacht zu nehmen, wie denn nicht allein das Material an sich sondern auch die Art seines Einbaues und seine Behandlung im Betrieb auf die Haltbarkeit und die Lebensdauer des Futters von Einfluß ist.

Teile, welche einer häufigeren Reparatur bedürfen (z B Gewölbe u dgl m. müssen leicht zugänglich oder abhebbar angeordnet sein

F. Temperaturmessung.

Die bei gewöhnlichen Temperaturen verbreitete Temperaturmessung auf Grund der Wärmeausdehnung flüssiger oder gasförmiger Stoffe, welche in einen festen Körper eingeschlossen sind versagt bei höheren Temperaturen infolge mangelnder Formbeständigkeit der einschließenden Gefäße Nur die Wärmeausdehnung fester Stoffe kann dann noch als Temperaturmaß herangezogen werden, z B in Graphitthermometern, in welchen die Ausdehnungs-Unterschiede eines Graphit- und eines Eisenstabes auf einen Zeiger, oder eine Schreibvorrichtung übertragen wird, in den Tempeaturreglern von Siemens & Halske, wo Formveränderungen zweier zusammengelöteter Metallstreifen mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dazu verwendet werden, Temperaturen anzugeben und auch gegebenenfalls auf elektrischem Wege zu regeln usf

Andere Temperaturmaße bilden die thermoelektrischen Erscheinungen, die Änderung des elektrischen Widerstandes, der spezifischen Wärme, des

Schmelzpunktes fester Stoffe und die Strahlung. Zur Messung hoher Temperaturen werden vorwiegend Meßmethoden herangezogen, welche auf die zwei zuletzt genannten Erscheinungen fußen.

So hat sich die Temperaturmessung mittels Segerkegel eingebürgert, kleiner Kegelstümpfe aus Gemengen von Tonerde und Kieselsäure, welche je nach ihrer Zusammensetzung mit verschiedenen Nummern bezeichnet werden, verschiedenen Schmelzpunkt aufweisen und bei Erreichung der betreffenden Temperatur infolge Erweichens eine bleibende Formveränderung erfahren (Verbiegung, Neigung der Spitze, Zusammensintern usf.). Sie werden zur Erkennung von Temperaturen von 600—2000° verwendet. Der Zeitpunkt, in welchem die sich umbiegende Spitze die Unterlage berührt, ist deutlich zu erkennen und gilt als Schmelzpunkt. Der leichtest schmelzbare Kegel 022 schmilzt bei rund 600°, es folgen in Temperaturabständen von je 20—30° die Nummern 021—01, dann die Nummern 1—42. Die Seegerkegel Nummer 26—42 dienen zur Prüfung feuerfester Stoffe. Zur Herstellung von Dinassteinen dienen die Seegerkegel 18—20.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Seegerkegel an, welche zur Messung von Temperaturen über 1200° dienen.

Nummer	Zusammensetzung			Schmelzpunkt
6a	0,013 Na_2O	+ 0,693 Al_2O_3	+ 68,01 SiO_2	1200°
	0,288 K_2O		0,026 B_2O_3	
	0,685 CaO			
	0,014 MgO			
7	0,3 K_2O	+ 0,7 Al_2O_3	+ 7 SiO_2	1230°
	0,7 CaO			
8	„	+ 0,8 „	+ 8 „	1250°
9	„	+ 0,9 „	+ 9 „	1280°
10	„	+ 1,0 „	+ 10 „	1300°
11	„	+ 1,2 „	+ 12 „	1320°
12	„	+ 1,4 „	+ 14 „	1350°
13	„	+ 1,6 „	+ 16 „	1380°
14	„	+ 1,8 „	+ 18 „	1410°
15	9,3 K_2O	+ 2,1 „	+ 21 „	1430°
	0,7 CaO			
16		+ 2,4 „	+ 24 „	1460°
17		2,7 „	+ 27 „	1480°
18		3,1 „	+ 31 „	1520°
19		3,5 „	+ 35 „	1520°
20		3,9 „	+ 39 „	1520°
21—25	werden nicht mehr hergestellt, weil ihre Schmelzpunkte zu nahe beieinander liegen			
26	0,30 K_2O	+ 7,2 Al_2O_3	+ 72 SiO_2	1580°
	0,7 CaO			
27	„	+ 20 „	+ 200 „	1610°
28		1 „	+ 10 „	1630°
29		1 „	+ 8 „	1650°
30		1 „	+ 6 „	1670°

Nummer	Zusammensetzung	Schmelzpunkt
31	1 Al_2O_3 + 5 SiO_2	1690°
32	1 „ + 4 „	1710°
33	1 „ + 3 „	1730°
34	1 „ + 2,5 „	1750°
35	1 „ + 2 „	1770°
36	1 „ + 1,66 „	1790°
37	1 „ + 1,33 „	1825°
38	1 „ + 1 „	1850°
39	1 „ + 0,66 „	1880°
40	1 „ + 0,33 „	1920°
41	1 „ + 0,13 „	1960°
42	„ — „	2000°

Fur die Messung noch hoherer Temperaturen kommen nur Meßinstrumente in Betracht in welchen Strahlungsmethoden zur Anwendung gelangen, weil nur bei diesen das Meßinstrument gesondert vom Versuchsobjekt bleibt, während es dasselbe bei allen anderen Meßmethoden beruhren muß. Die gebräuchlichsten sind Strahlungspyrometer, die auf Vergleichung von Flächenhelligkeiten beruhen, z B. das Wolborn-Kurlbaumsche und das Wanner-Pyrometer. Die Temperaturbestimmung beruht auf der Strahlungsintensität eines schwarzen Korpers, die Temperaturangabe fällt fur andere Korper zu nieder aus und bedarf einer entsprechenden Korrektur, weil nur der absolut schwarze Korper das Maximum der Strahlung aufweist, am nachsten kommt ihm ein Hohlraum Die Hohlraumstrahlung unterscheidet sich kaum von der Strahlung des schwarzen Korpers.

Im Betriebe elektrischer Öfen werden Temperaturmessungen nur in den allerseltensten Fallen zu Hilfe gezogen, wohl aber kommen solche bei Vorarbeiten im Laboratorium und bei Untersuchungen haufiger in Anwendung. Nach dem bloßen Anblick kann man Temperaturen nach folgender Aufstellung annahernd schatzen

Erstes sichtbares Rot im Halbdunkel	470°
Dunkelrotglut	560°
Dunkelkirschrotglut	635°
Volles Kirschrot	700°
Helle Rotglut	850°
Orange	900°
Hellorange	940°
Gelbglut	1000°
Hellgelb	1050°
Weißglut	1200°
Helle Weißglut	von ca. 1400° an.

Kapitel I.

Carborundum und Korund.

A. Carborundum.

1. Allgemeines.

Bei einem Versuche, Diamanten herzustellen, erhitzte Acheson im Jahre 1891 im Laboratorium der Lighting Plant in Monogahela (Pennsylvanien), Kokspulver in einem Eisentiegel durch den elektrischen Lichtbogen, welchen er mittels eines Kohlestabes erzeugte Wohl von der Vermutung ausgehend, daß der Schmelzpunkt des Kohlenstoffes durch gewisse fremde Beimengungen herabgesetzt werden könne, hatte er dem Kokspulver Ton zugesetzt Er erhielt zwar keine Diamanten, fand aber in der erkalteten Schmelze neben den Reaktionsprodukten bläuliche Kristalle von großer Härte vor, mit denen er Korund ritzen konnte. Er vermutete in denselben eine Verbindung von Tonerde mit Kohle und nannte sie deshalb Carborundum (aus „Carbo" und „Korundum") Sein auf praktische Zwecke gerichteter Sinn erkannte sofort die Wichtigkeit dieses Produktes, welches dem Korund und Schmirgelpulver als Schleifmaterial überlegen sein würde, und seine Bemühungen gingen zunächst dahin, größere Mengen dieses Produktes herzustellen Dazu ließ er den Lichtbogen zwischen horizontalen Elektroden überspielen und beobachtete, daß die erforderliche Temperatur durch die bequemere Widerstandserhitzung erreichbar ist, denn auch an weißglühender Kohle bildete sich das Produkt, während ein Teil des Produktes durch den zu heißen Lichtbogen wieder zersetzt wird. Acheson verlor keine Zeit mit langen Vorarbeiten, sondern brachte das Produkt sofort als Schleifmittel auf den Markt, noch ehe seine chemische Zusammensetzung ergründet, noch ehe die günstigen Bedingungen für seine Bildung ermittelt worden waren Erst später, als die annähernde Zusammensetzung durch Analysen (welche Hunt und Clepp in Pittsburg ausführten[1]), ermittelt worden war, versuchte Acheson an Stelle des Tones Quarzsand anzuwenden, und dann gelang es ihm bald mit Hilfe eines etwa 25 cm langen, je 10 cm breiten und hohen Ofens und eines Heizstromes von 100—200 Ampere (also mit ca 6 KW.), etwas größere Mengen Karborundum zu erhalten, dessen Eigenschaften man untersuchen konnte

Acheson war nicht der einzige und nicht der erste, welchem der Zufall dieses neue Produkt in die Hand gespielt hatte Als er 1893 seine Carborundumkristalle auf der Weltausstellung in Chicago öffentlich ausstellte, erkannte Cowles am charakteristischen Aussehen derselben,

[1]) Die Analyse ergab Si 64,93% Glühverlust 1,36%
C + O 33,26% Ca, Mg, Fe Spuren
Al 0,25%

daß er dasselbe Produkt schon vor vielen Jahren in der Hand gehabt hatte. Er hatte es erhalten, als er versucht hatte, Quarz in einem elektrischen Ofen zwischen Kohleelektroden zu schmelzen, auf Grund einer chemischen Untersuchung von Mabery, hatte er dieses Produkt als Siliziumsuboxyd angesehen und offenbar nicht weiter mehr viel beachtet.

Nach einer Vermutung Moissan's [1]) scheint Despretz [2]) der allererste gewesen zu sein, welcher Siliziumkarbid gewann. Er versuchte 1849 Kohlestäbe nach einer Tränkung durch Kieselsäure, Tonerde oder Magnesia durch Erhitzung im Lichtbogen oder durch Widerstandserhitzung zu schmelzen. Die Zusätze verdampften dabei zum größten Teil, doch erhielt er beim elektrischen Erhitzen eines Kohlestabes in Sand als Reduktionsprodukt desselben eine Substanz, „eine Art Blitzröhre von großer Härte, deren Innenseite durch Rauchquarz glasiert war“, die wohl Carborundum gewesen sein dürfte.

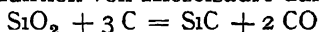
Zu ungefähr der gleichen Zeit, wie Acheson, beschäftigte sich Moissan mit der Herstellung von Siliziumkarbid. Aber Moissan verfolgte kein praktisches Ziel dabei. Seine Versuche beschrieb er zuerst im Jahre 1893 [3]) und gab folgende Bildungsweisen für Siliziumkarbid an:

1. Direkte Vereinigung beider Elemente durch Auflösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Silizium, bei der Temperatur des Gebläseofens 1200—1400⁰) und nachträglicher Entfernung des Siliziumüberschusses durch Erwärmen mit FH und HNO_3.

2. Elektrische Erhitzung eines Gemisches von Silizium und Kohle in molarem Mengeverhältnis, von Kohle mit Siliziumeisen, oder von Kohle mit Eisen und Kieselsäure.

3. Einwirkung von Siliziumdampf auf Kohle im elektrischen Ofen.

4. Reduktion von Kieselsäure durch Kohle

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO$$

Amorphes grünes Siliziumkarbid erhielt auch Schützenberger im Jahre 1892 [4]), als er Silizium mit Kieselsäure im geschlossenen Kohletiegel einige Stunden lang lebhafter Rotglühhitze aussetzte.

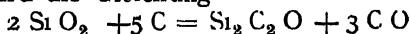
Ein Siliziumdikarbid SiC_2 will Colson [5]), neben sauerstoffhaltigen Siliziumkohlenstoffverbindungen beim Überleiten von Benzindämpfen mit Wasserstoff, Äthylengas usw., über Siliziummetall im Porzellanrohr bei Weißgluthitze erhalten haben.

Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd auf kirstallisiertes Silizium bei hoher Temperatur, beim Erhitzen von Silizium im Kohletiegel unter Luftzutritt usw. hat Colson [6]) auch eine ganze Reihe von Silizium-Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen erhalten, sogenannte Karbidoxyde. Ob dieselben aber bestimmte chemische Individuen vorstellen, oder als Gemische verschiedener Verbindungen, oder evtl. auch als feste Lösungen aufzufassen sind, steht noch dahin. Das „Siloxikon“, von welchem später

---

1) Comptes rendus CXVII, 425. Der elektrische Ofen 325 ff.
2) Comptes rendus XXVIII, 755, XXIX, 720 (1849).
3) Comptes rendus CXVII, 425. Der elektrische Ofen 325 ff.
4) Comptes rendus XXVIII, 755, XXIX, 720 (1849).
5) Comptes rendus CXVII, 425.
6) Comptes rendus CXIV, 1089 (1892).

noch die Rede sein wird, dürfte keine einheitliche Verbindung sein, für seine Bildung wird die Gleichung

$$2\,SiO_2 + 5\,C = Si_2C_2O + 3\,CO$$

angegeben, welche aber noch nachzuprüfen wäre.

2. Eigenschaften des SiC.

Kristallisiertes Siliziumkarbid, welches M o i s s a n durch Reduktion von Siliziumoxyd durch Kohle im elektrischen Ofen, bei Anwendung chemisch reiner Ausgangsmaterialе in reinem, kaum gefärbten Zustande erhalten hat, ist, wie seine Entstehungsweise schon lehrt, eine äußerst temperaturbeständige Verbindung. Sie kristallisiert in hexagonalen Tafeln und bildet im elektrischen Ofen manchmal wunderschöne Kristalldrusen.

Die technisch gewonnenen Krystalle sind allerdings immer gefärbt und undurchsichtig, sie zeichnen sich besonders nach schneller Abkühlung an Luft, durch lebhaftes Farbenspiel aus, dasselbe ist aber nicht, wie man ursprünglich annahm, auf Farben dünner Blättchen des Grundmaterials zurückzuführen, sondern auf solche dünner Häutchen von SiO_2, welche sich in Schichten von ein tausendstel bis ein zehntausendstel Millimeter Dicke während des Abkühlungsprozesses bei Luftzutritt an der Oberfläche ausbilden. Löst man sie durch Flußsäure auf, so hinterbleibt das Grundmaterial in eintönig grauer Farbe.

Gegen chemische Agentien ist SiC außerordentlich widerstandsfähig, man kann die Kristalle vor dem Gebläse glühen, ohne daß eine Veränderung zu beobachten wäre, Chlorgas zeigt bei 600 Grad, selbst bei längerem Erhitzen nur eine oberflächliche Einwirkung, erst bei 1200 Grad wirkt es rasch und zerstörend ein. Bei 1000 Grad wirkt Schwefel gar nicht ein, Sauerstoff verursacht bei dieser Temperatur erst nach langer Einwirkung eine nur oberflächliche Veränderung. Schmelzendes Kaliumchlorat und Salpeter bleiben selbst bei hohen Temperaturen unwirksam. Die meisten Mineralsäuren, auch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Flußsäure wirken nicht ein. Da letzteres Gemisch Silizium löst, kann es zur Trennung des Karbids von beigemengtem Silizium dienen.

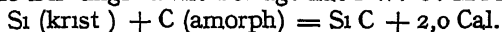
Bei 1300—1400 Grad wirkt Wasserdampf oxydierend ein und führt zur Bildung von Kieselsäure neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. Kohlenwasserstoffe wurden in den gebildeten Gasen nicht vorgefunden.

Am energischsten und schnellsten wirken geschmolzene Ätzalkalien unter Bildung von Silikaten, oder Karbonaten, auch freien Kohlenstoffes ein, geschmolzene Alkalisalze schwacher Säuren rufen analoge Reaktionen herbei. Auch durch Behandlung mit Bleichromat kann vollständige Zersetzung bewirkt werden, wobei der Kohlenstoff langsam, aber vollständig oxydiert wird. Diese Reaktion kann deshalb am besten zur Bestimmung des Kohlenstoffes dienen, während das Silizium durch Überführen in Silikat mittels geschmolzener Ätzalkalien (ein Prozeß, welcher sich durch Zusatz von Nitraten, Natriumsuperoxyd usw. beschleunigen läßt), bestimmt werden kann.

In Bleioxyd löst sich das Karbid leicht auf, erleidet dabei aber eine Oxydation, auch Kaliumbisulfat zersetzt die Verbindung langsam.

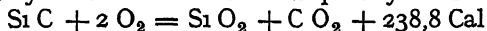
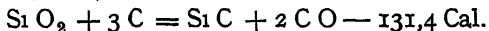
Bei etwa 2200 Grad zerfallt SiC in seine Elemente, das Silizium entweicht in dampfformigem Zustande, der Kohlenstoff bleibt — und dies ist wichtig — als Graphit zuruck und bewahrt dabei die ursprungliche, außere Form der Verbindung.

Die Bildungswarme betragt nach W. G. Mixter[1]):

$$Si\ (krist.) + C\ (amorph) = Si\,C + 2{,}0\ Cal.$$

Derselbe Forscher fuhrte Messungen uber die Verbrennungswarme mittels Oxydation durch Natriumsuperoxyd aus und fand:

$$Si\,C + 2\,O_2 = Si\,O_2 + C\,O_2 + 238{,}8\ Cal$$

Fur die Reaktion:

$$Si\,O_2 + 3\,C = Si\,C + 2\,C\,O - 131{,}4\ Cal.$$

wurde sich hiernach ein Warmeverbrauch von rund 130 großen Kalorien bei der Bildung eines Mols Carborundum aus Kieselsaure und Kohlenstoff berechnen, wobei freilich die ganz unbekannte Krystallisationswärme unberucksichtigt geblieben ist.

Nach Moissan betragt das spez. Gew des reinen Karbids 3,12, Muhlhauser ermittelte bei 15 Grad das spez Gew. 3,2, Richards[2]) fand bei 20 Grad das spez. Gew 3,20

Die Kompressibilitat ist 0,21. 10 Vol/Megabar zwischen 100 und 500 Megabar, etwas großer, aber doch nur wenig verschieden von der des metallischen Siliziums

Carborundum stellt einen elektrischen Leiter II Klasse vor, der Temperaturkoeffizient seiner Leitfahigkeit ist geringer, wie derjenige der Kohle.

Seine wertvollste Eigenschaft bildet seine auße ordentlich große Harte (Hartegrad 9,6) welche derjenigen des Diamanten naher steht, wie derjenigen des Korunds, und es als eines der besten Schleifmittel auszeichnet.

Seine chemischen Eigenschaften lassen es als Reduktionsmittel bei metallurgischen Prozessen verwendbar erscheinen, seine außerordentliche chemische Wide standsfahigkeit als Material fur Auskleidungen usw Diese Verwendungsarten kommen besonders fur das minderwertige, amorphe Siliziumkarbid in Frage, welches als Schleifmittel nicht geeignet ist. Nachst Graphit, besitzt Carborundum von allen feuerfesten Materialen die großte Warmeleitfahigkeit, auch ist sein Warme-Ausdehnungskonffizient so klein, daß man weißgluhende Carborundumgegenstande in Wasser tauchen, mit Wasser abschrecken kann usw , ohne daß sie rissig werden, was fur manche Verwendungsart wertvoll ist

3. Die chemische Reaktion im elektrischen Ofen.

Durch die Analysen von Moissan sowie von Hunt und Clapp ist die Zusammensetzung des Siliziumkarbides als einer einfachen Kohlenstoffverbindung SiC sichergestellt worden, diese Verbindung ist aber nicht die einzige, welche unter den Arbeitsbedingungen im elektrischen Ofen entstehen kann, verschiedene sauerstoffhaltige Produkte sind beschrieben und durch Analyse erfaßt worden, welche gleichzeitig entstehen konnen und auch

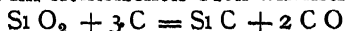
---

[1]) Comptes rendus XCIV 1316, 1526, (1882).

[2]) Z phys Chem LXI 77 (1908)

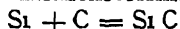
in größerem oder geringerem Mengenverhältnis entstehen, wie: C Si O, das schon lange vorher durch Erhitzen von Si im Kohlensäurestrom erhalten worden war, welches A c h e s o n später Siloxikon nannte und dessen Erzeugung er in Patente beschrieb. Auch andere Verbindungen, deren Existenz aber nicht völlig sichergestellt sein dürfte, wie $Si_2 C_2 O$, $Si_2 C_3 O_2$, $Si C O_3$ sind in der Literatur genannt worden Als neues Produkt lieferte der elektrische Ofen das Siliziummonoxyd: SiO, ein rotes Pulver, das die Eigenschaften eines Poliermittels hat, sich auch als Farbe verwenden ließe, in Form glänzender, geschmolzener Überzüge auf Kohlekörpern erhältlich ist und reduzierend wirkt. Endlich führt die Erhitzung von Kieselsäure mit überschüssiger Kohle bekanntlich unschwer zu metallischem (meist kohlehaltigem) Silizium, welches, wie wir sehen werden, manchmal sehr unliebsame Störungen im Ofenbetrieb hervorrufen kann.

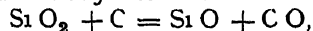
Es ist somit durchaus nicht feststehend, daß die Bildung des Carborundums im elektrischen Ofen wirklich nach der Gleichung·

$$Si O_2 + 3 C = Si C + 2 C O$$

vor sich geht, es ist sehr wohl möglich, daß zunächst eine Reduktion der Kieselsäure zu Siliziummetall nach:

$$Si O_2 + 2 C = Si + 2 C O$$

stattfindet und daß der entstehende Siliziumdampf durch Bindung eines weiteren Kohlenstoffmoleküls nach:

$$Si + C = Si C$$

erst Karborundum bildet — eine Reaktion, welche M o i s s a n beobachtet und beschrieben hat Die Reduktion der Kieselsäure kann möglicherweise, wenigstens an manchen Stellen eine noch unvollständigere sein und nur zum Suboxyd führen

$$Si O_2 + C = Si O + C O,$$

und dieses Suboxyd kann mit Kohlenstoff zu Si C O zusammentreten, oder nach:

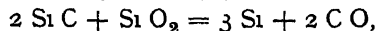
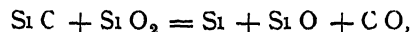
$$Si O + C = Si + C O$$

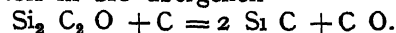
Silizium bilden

Umgekehrt kann schon gebildetes Silizium, oder Siliziumkarbid auf Kieselsäure wirken und zu einer Rückbildung führen, wie

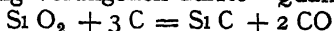
$$2 Si C + Si O_2 = 3 Si + 2 C O,$$

oder

$$Si C + Si O_2 = Si + Si O + C O,$$

oder es wirkt metallisches Silizium auf Kohlenoxyd unter Rückbildung von Siliziummonoxyd, unter Bildung von Silizium-Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen ein, welche sich manchmal im Endprodukt vorfinden, oft auch nur intermediär sich zu bilden scheinen und unter weiterer Einwirkung von Kohlenstoff in SiC übergehen

$$Si_2 C_2 O + C = 2 Si C + C O.$$

Da die Temperaturen, die Mischungsverhältnisse und die zufälligen momentanen Bedingungen von Ort zu Ort wechseln können und da alle Produkte und Zwischenprodukte aufeinander chemisch einzuwirken, befähigt sind, ist es wahrscheinlich, daß verschiedene chemische Prozesse bei der Bildung nebeneinander verlaufen. In der Tat findet man beim Abtragen der erkalteten Charge oft kleine Nester von metallischem Silizium, Ablagerungen von fein

verteilter Kieselsaure, welche wohl nur wahrend des Ofenprozesses durch eine sekundare Reaktion (oder Verdampfung?), entstanden sein kann usw., als sichere Anzeichen dafur, daß der Mechanismus der Reaktion kein absolut einheitlicher und einfacher sein durfte. Da es Regel ist, daß Reaktionen stufenweise erfolgen, ist es wahrscheinlich, daß eine Siliziumdampfbildung der Karbidbildung vorangehen durfte. Quantitativ gibt immerhin die Gleichung:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

den Verlauf der Reaktion im großen ganzen richtig wieder, wenn sie auch wahrscheinlich nicht den Weg angibt, welchen die Reaktion wirklich nimmt.

Aus dieser Bruttogleichung folgt, daß pro Tonne Carborundum rund 900 kg Koks und 1,5 Tonnen Quarz aufzuwenden sind, während 1400 kg Kohlenoxydgas, das sind, wenn man eine Abkuhlung des Gases auf Zimmertemperatur annimmt, rund eineinhalb Millionen Liter Gas entweichen.

Da aber das austretende Gas sicher höhere Temperatur besitzt, ist das wirkliche Volumen, welches wahrend der Ausfuhrung der Reaktion den Weg nach außen finden muß, noch viel großer. Die Charge muß deshalb ziemlich locker geschichtet und poros erhalten bleiben, um das große Gasquantum ungehindert nach außen durchtreten zu lassen. A c h e s o n erreicht dies dadurch, daß er dem Reaktionsgemisch ca. 1% Sagespane einmengt, dieses wird während des Prozesses einer trockenen Destillation unterworfen, vermehrt dadurch das entwickelte Gasquantum zwar noch ein wenig, verkohlt aber unter Volumabnahme und macht die Charge poros und gasdurchlassig.

Die Temperatur, bei welcher die Bildung technisch erfolgt, kann nach Messungen welche T u c k e r und L a m p e n [2]) mit dem Wanner-Pyrometer ausgefuhrt haben, beurteilt werden, sie fanden, daß reine Ausgangsmateriale im stochiometrischen Mischungsverhaltnisse bei 1600 Grad zwar noch kein Karbid bilden, aber schon bei 1615 Grad die ersten Anzeichen einer Reaktion erkennen lassen. Zwischen 1920 und 1980 Grad findet ein Übergang von amorphem in kristallisiertes Carborundum statt, von 2200 Grad an beginnt Carborundum in seine Elemente zu zerfallen.

Wahrend T u c k e r und L a m p e n die Temperaturen beim technischen Prozesse ermittelten, maßen H u t t o n und seine Mitarbeiter G r e e n w o o d und P e t a v e l Gasdrucke bei verschiedenen Temperaturen und stellten fest, daß schon bei 1460 Grad Kohlenoxyd bei der Behandlung von Kieselsaure mit Kohlenstoff in geringer Menge entweicht. Wenn hiernach die Reaktion schon bei tieferen Temperaturen als T u c k e r und L a m p e n angeben, ihren Anfang zu nehmen scheint, so durfte sie doch noch so langsam verlaufen, daß sie kaum zu einer nennenswerten Bildung von Carborundum fuhrt. Von Interesse ist es, daß diese Bildungstemperatur durch Zusatz fremder Metalle merklich herabgedruckt werden kann, bei Zusatz von Eisen auf etwa 1200 Grad, bei Zusatz von Mangan auf 1100 Grad, auch die Zersetzung des Siliziumkarbids wird durch fremde Metalle katalytisch beschleunigt.

Die Bildung des Siliziumkarbids scheint von der Oberflache aus zu erfolgen, und zwar auf der Oberflache der Kohleteilchen ihren Anfang zu nehmen,

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. XXVIII 853 ff (1906), Lampen ib. 851.

[2]) Transactions Brit. Chem. Soc. XCIII 327, 1484, 2101. Transactions Royal Soc. CCVII 421.

und nach und nach die Kohleteilchen ganz zu durchdringen Damit steht auch in Einklang, daß ein Schmelzen nicht stattfindet, wenn auch Anzeichen dafür sprechen, daß die Masse während der Bildung erweicht.

Nach diesen Feststellungen scheint das günstigste Temperaturgebiet für die Bildung kristallisierten Produktes etwa 1950 bis ca 2100 Grad zu sein.

4. Die Rohmateriale.

Im Gegensatz zu jedem Laboratoriumsversuch, bei welchem man in der Lage ist, die einzelnen Ausgangsstoffe in hohem Reinheitsgrad zur Anwendung zu bringen, sieht sich die Technik genötigt, die Rohmateriale in gangbaren Formen zu verwenden, in welcher sie immer mehr oder minder verunreinigt sind und muß dabei darauf bedacht sein störende Verunreinigungen nach Möglichkeit auszuschließen, und wenn dies nicht geht, sie durch gewisse Zusätze oder durch geeignete Arbeitsweise unschädlich zu machen. Im Falle des Carborundums hat dies speziell dazu geführt, daß man dem Reaktionsgemisch außer Sägespänen, welche die Charge rein erhalten sollen, noch einen Fremdstoff, nämlich Kochsalz, zusetzt, um die Verunreinigungen, welche störend wirken, unschädlich zu machen, somit wird die Charge aus 4 Bestandteilen zusammengesetzt: Kieselsäure, Kohle, Salz und Sägespäne.

Die Kieselsäure kommt in Form von Quarzsand oder als gemahlener Quarz in Anwendung. Der Reinheitsgrad natürlicher Quarze ist meistens ein so hoher, daß eine Reinigung nicht in Frage kommt, der Gehalt an SiO_2 beträgt in der Regel mindestens 97%, oft 99,5% und darüber, die Verunreinigungen bestehen in der Hauptsache aus Tonerde, welchem Kalzium-, Magnesium- und Eisenoxyd beigemengt sind

Die Magnesium- und Kalziumverbindungen, welche nur in geringeren Mengen enthalten sind, üben keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus, dagegen können größere Mengen von Eisen- und Aluminiumverbindungen nachteilige Wirkung haben. Man sucht deshalb nach Möglichkeit Quarzsorten zu verwenden, welche diese Verunreinigungen nur in geringer Menge enthalten (die Carborundum-Co verwendet einen Quarzsand mit 99,55% SiO_2 und nur 0,29% Al_2O_3 und Fe_2O_3) und muß um so mehr darauf bedacht sein, als auch der Koks in der Regel mit Eisenverbindungen verunreinigt ist.

Außer diesen Verunreinigungen enthält der Koks neben Kieselsäure, Schwefel-, Phosphor- und fast immer Halogenverbindungen in wechselnden Mengen — lauter Beimengungen, welche unschädlich sind, weil sie flüchtig genug sind, um während des Prozesses aus der Reaktionszone in kältere, äußere Schichten getrieben zu werden, wo sie sich nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit in größerer oder geringerer Entfernung vom Kern absetzen.

Die Schädlichkeit der Eisen- und Aluminiumbeimengungen beruht auf ihrer Eigenschaft, die Zersetzung des Siliziumkarbids zu befördern. Der Übergang von Siliziumkarbid in Graphit, welcher, wie oben bereits angeführt wurde, unter Zersetzung des Karbids in seine Elemente bei 2200 Grad erfolgt, wird durch Fremdmetalle, ganz besonders durch Eisen, Aluminium, Mangan, auch durch Bor katalytisch befördert und setzt bei Gegenwart größerer

Mengen dieser Stoffe schon bei tieferer Temperatur ein. Dies kann nicht nur zur Folge haben, daß ein Teil schon gebildeten Carborundums unter Substanzverlust in Graphit übergeführt wird, also verloren geht, sondern es tritt leicht auch eine Verschlechterung des erzeugten Carborundums dadurch ein, daß sich dieses mit einer, mit freiem Auge zu erkennenden graphitischen Haut überzieht, oft auch im Innern kleinere Mengen Eisen aufweist, welche seine Härte vermindert und seine Brennfähigkeit nachteilig beeinflußt.

Da dieser Vorgang bei der Arbeitstemperatur des Ofens sowohl, wie beim langsamen Abkühlen desselben um sich greifen kann und da man schlechterdings nicht in der Lage ist, Eisen- und Aluminiumverbindungen fernzuhalten, mußte man auf ein Mittel bedacht sein, sie wenigstens unschädlich zu machen. Dies gelingt aber am besten, wenn sie in Verbindungen überführt, welche flüchtig genug sind, um bei der Arbeitstemperatur des Ofens aus der Reaktionszone ausgetrieben zu werden. Der Ofen schützt sich dann selbst dadurch, daß er alle schädlichen Bestandteile wenigstens dort beseitigt, wo sie bei der Karborundumbildung schaden könnten.

Das einfachste und wohlfeilste Mittel, Eisen-Aluminiumverbindungen usw. in hinreichend flüchtige Verbindungen überzuführen, besteht darin, der Charge Kochsalz zuzuschlagen[1]). Beim Anlassen des Ofens setzt dann zunächst eine chlorierende Röstung ein, welche die schädlichen Bestandteile in Chlorid überführt, die bei der hohen Temperatur der Reaktionszone schon so großen Dampfdruck besitzen, daß sie aus dieser Zone in die kühleren, äußeren Schichten übertreten.

Die Menge zuzusetzenden Kochsalzes richtet sich nach dem Grade der Verunreinigung durch Eisen usw. 1—2% NaCl sind bei normaler Zusammensetzung vollkommen hinreichend, ein kleiner Überschuß schadet nicht, ein größerer Überschuß ist schon aus Sparsamkeit, dann aber auch zur Vermeidung von Nebenerscheinungen, auf welche bei Besprechung des Ofenbetriebes zurückzukommen sein wird, zu vermeiden.

Einen besonderen Reinheitsgrad braucht das verwendete Kochsalz nicht aufzuweisen, gewöhnliches Salinensalz entspricht völlig dem angestrebten Zwecke, wenn es nur einfach vermahlen ist.

Während man ursprünglich von der Annahme ausging, daß die Rohmateriale möglichst fein gemahlen und innig gemischt werden müssen, ehe man sie zur Beschickung eines Ofens verwendet, hat es sich, besonders beim Betriebe größerer Öfen gezeigt, daß eine besonders feine Zerteilung der Hauptbestandteile Quarz und Koks nicht erforderlich ist, daß es sogar besser ist, die Zerteilung nicht so weit zu treiben, sondern diese Grundmateriale in Körnern von 2—4 mm Größe zu verwenden, weil die Charge dann besser porös bleibt und das Entweichen des Kohlenoxyds nicht unnötig erschwert. Aus demselben Grunde soll auch das Sägemehl nicht allzufein sein. Man verwendet gewöhnlich Sägespäne, welche eben noch durch ein Sieb der Nummer 4 durchfallen.

Immerhin müssen die Rohmateriale bis zu diesem Grade zerteilt sein, ehe man sie mischt und zur Beschickung des Ofens verwendet. Dazu wird

---

[1]) Die vorteilhafte Wirkung eines Zusatzes von Kochsalz wurde von Acheson bald erkannt. Man schrieb aber dem Umstand, daß man bei Gegenwart dieses Salzes besseres Produkt erhielt zuerst seiner Wirkung als Flußmittel zu.

die Kohle in Steinbrechern und dann zwischen Walzen zerkleinert und mit Hilfe eines Sieb- und Becherwerkes gesiebt. Das genügend kleine Korn, welches durch die Siebmaschen fällt, wird in dazu vorgesehene Behälter geführt (gelegentlich wohl auch in Säcke gepackt), das Gröbere wandert in die Walzen zurück. Die Größe des Kornes richtet sich übrigens auch nach der Größe des verwendeten Ofens, mit je größeren Einheiten man arbeitet, desto gröberes Korn verwendet man.

Der Quarz wird, wenn man nicht von feinem Quarzsand ausgeht, wie er auch in der Glasfabrikation verwendet wird, zunächst gebrochen, dann gemahlen. Um das Mahlen dieses harten Materials zu erleichtern, ist man meist genötigt, die Stücke bis zur Sinterung zu glühen und in Wasser abzuschrecken, ehe man sie durch die Mühlen schickt.

Obgleich man Kochsalz zusetzt, um die verunreinigenden und Aluminiumverbindungen möglichst unschädlich zu machen, muß man trotzdem bei der Auswahl der Rohmateriale darauf bedacht sein, Stoffe zu verwenden, welche möglichst wenig von diesen Verunreinigungen enthalten. Als kohlenstoffhaltiges Material wählt man deshalb am liebsten Rückstände von der Petroleumdestillation, den sogenannten Petroleumkoks oder besten Hüttenkoks. Sein hoher Aschengehalt (bis zu ca. 10%), besteht größtenteils aus Kieselsäure, schadet also nicht. Hüttenkoks, der aus pyritischen Steinkohlen hergestellt ist, enthält allerdings oft auch mehrere Prozent Eisenoxyd und Tonerde, neben Phosphaten, Sulfaten usw., und ist daher nicht immer geeignet. In solchem Falle verwendet man, wenn Petroleumkoks nicht, oder nur zu einem zu hohen Preis zu beschaffen ist, lieber reine Anthrazitsorten. Ein zu hoher Gehalt an gebundenem Schwefel stört zwar bei Abwesenheit größerer Mengen Eisen und Aluminium die Karborundumbildung nicht, er belästigt aber die Arbeiter durch das beim Aufbrechen des noch warmen Ofens auftretende Schwefligsäuregas, durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus dem erkalteten Ofen usw., leicht in unerträglicher Weise.

Die kohlenstoffhaltigen Materiale, welche in Verwendung stehen, enthalten durchschnittlich 85—90% Kohlenstoff. Wie groß die Verunreinigungen tunlicherweise sein dürfen, läßt folgende Analyse der Asche eines pennsylvanischen Koks beurteilen, welcher lange Zeit in den Werken der Carborundum Co. am Niagara benutzt wurde und entsprach

SiO_2	57 %
Fe_2O_3	22,71 %
Al_2O_3	17,34 %
CaO	1,81 %
SO_3	0,01 %

Der Koks ist vorteilhafterweise so zu lagern und aufzubewahren, daß die Luft leicht durch ihn streichen kann, um ihn zu trocknen. Wenn auch ein geringer Feuchtigkeitsgehalt nicht schadet, ist trockener Koks doch besser zu mahlen und zu verwenden. Die Lufttrocknung reicht für diesen Zweck völlig hin, eine weitergehende Trocknung wäre nicht einmal wünschenswert, weil dann zu reichliche Verstaubung auftreten würde.

Unter den Verunreinigungen des Koks ist auch noch der Stickstoff zu erwähnen, welcher in geringen Mengen, in gebundener Form oder in Einschlüssen enthalten ist und befähigt sein dürfte, in das Karborundum über-

zutreten, wenigstens ist ein geringer Stickstoffgehalt des letzteren mehrmals beobachtet worden, der vielleicht auf einen geringen Gehalt an Carbazosilizium $Si_2 C_2 N$ zuruckzufuhren ist, welches sich im Ofen bilden durfte

Aus den Vorratsbehältern werden die einzelnen Rohmaterialе in Karren abgezogen und in Posten von 100 bis 500 kg gewogen Aus den Karren gelangen sie in einen Trichter, welcher sie einer Mischvorrichtung zufuhrt Als solche verwendet man gewohnliche Mischtrommeln mit geneigter Achse, oder andere geeignete Apparate mit Schnecken oder Flugelruhrern. Die Mischung muß sorgfaltig erfolgen, sie wird in folgenden Gewichts-Verhältnissen durchgeführt:

Kieselsaure (Sand) . . .	5220 kg
Koks	3440 „
Sagespane	1060 „
Kochsalz	180 „
	10000 kg

Fur eine Tonne kristallisiertes Carborundum sind rund 5 Tonnen Reaktionsgemisch aufzuwenden.

Nach erfolgter Mischung wird das Gut mittels Elevator in große Vorratsbehalter uberfuhrt, welcher vorteilhafterweise uber dem Ofenraum und derart angeordnet sind, daß das Gemisch, sei es durch ein Rohr, durch Transportbander oder durch andre geeignete einfache Vorrichtungen in den Ofen gefullt wird.

Dem Ofen wird allerdings nur außerst selten bloß frisches Gemisch zugefuhrt, in der Regel wird jeder Beschickung vielmehr noch Gut zugeschlagen, welches von fruheren Prozessen herruhrt Niemals wird ja die ganze Charge beim Betriebe des Ofen restlos in Carborundum uberfuhrt, die außeren noch unveranderten, oder wenig veranderten Schichten werden gesondert und mit frischer Mischung vermengt, einem andern Ofen wieder aufgegeben. Amorphos Carborundum, Ausschuß, Zwischen- und Abfallprodukt wird gleichfalls dabei oft wieder verwendet, und so wird neben frischem, noch unverbrauchtem Gemisch, schon halb verarbeitetes in die Vorratsgefaße gefuhrt Da eine ganz scharfe Trennung der Mischung, bez des Abfall von den guten Carborundumkristallen beim Auslesen nicht moglich ist, gelangen unvermeidlicherweise auch kleine Carborundum-Kristalle in die Vorratsbehalter zuruck, welche einen raschen Verschleiß der Transportvorrichtungen aus dem Behalter in den Ofen verursachen, die deshalb robust und einfach gebaut sein mussen

5. Bau und Betrieb des Ofens.

Widerstandsofen mit Heizkern sind die einzige Ofentype, welche fur die Carborundumherstellung verwendet worden ist Sie konnen mit Gleichstrom oder mit Wechselstrom betrieben werden; doch wird letztere Stromart wegen der leichteren Regulierung, und wegen des geringeren Anschaffungspreises der Reguliervorrichtungen mit Recht bevorzugt

Die ersten Öfen, welche fur eine regelmaßige Herstellung von Carborundum in Verwendung gelangten, hatten Stromkapazitaten von ca. 60 KW sie maßen zwischen den Elektroden etwa 1,5 m, waren rund 0,5 m breit und tief und lieferten 25 kg Carborundum in 6 Stunden. Nicht viel großere Öfen

sah ich noch im Jahre 1907 in der Carborundum-Fabrik in Benatek (Böhmen) in Betrieb, obgleich in Monogahela in einem Betrieb, welcher noch immer einen Versuchsbetrieb vorstellte, schon 1895 mit 100 KW., gearbeitet worden war. Auch in Barmen stand ein 100 KW.-Ofen fünf Monate lang in Betrieb und lieferte 14 Tonnen krystallisiertes Produkt. In Dresden wurde ein 300 KW.-Ofen erprobt, in Rheinfelden ein 500 KW.-Ofen. Die Carborundum-Co. in Niagara-Falls stellte aber bei ihrer Einrichtung gleich zehn Öfen von 746 KW. (1000 engl. HP.) auf und behielt diese Größe bei ihren ersten Produktionsvermehrungen bei. Erst viel später ging sie zu Ofeneinheiten von doppelter, ja dreifacher Nutzleistung über.

Mit der Vergrößerung der Einheiten sucht man die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung nach außen zu verringern, und die Betriebsführung zu vereinfachen. Letzteres scheint bei allzugroßen Öfen aber nicht mehr erreicht zu werden, da neue Schwierigkeiten auftreten, und so dürfen Öfen von ca. 1500 KW. Stromkapazität am ökonomischsten arbeiten.

Alle Carborundumöfen sind mit Heizkernen ausgerüstet, welche nach jeder Charge zum Teil oder zur Gänze erneuert werden müssen, wobei man freilich immer Reste des alten Heizkernes wieder verwendet. Ohne Heizkern wäre der Prozeß schwer durchzuführen, weil die Beschickung den Strom nicht leitet, wollte man sie aber durch Beimischen kohlenstoffhaltiger Materiale hinreichend leitfähig machen — eine Anordnung, welche *Cowles* in seinen Öfen getroffen hat — so mußte man mit einem so großen Kohle-Überschuß (oder so weitgehender Mahlung) arbeiten, daß man ein stark kohlehaltiges minderwertiges Produkt erhalten würde. Daß sich bei kleinen Öfen stabile, feste Heizkerne verwenden lassen, ist fraglos, bei den großen Abmessungen der heute allgemein (mit Ausnahme der Anlage in Benatek) verwendeten Öfen sind aber Heizkerne aus körnigem, oder stückigem Material gewiß am praktischsten. Als Material für denselben wird gekörnter Petroleumkoks bevorzugt, dessen Korngröße sich nach der Größe des Ofens richtet und der von Koksstaub frei sein soll, er muß deshalb gut gesiebt sein. Für große Öfen nimmt man Stücke von ca. 20 cm, für kleine solche von 2—6 cm.

Durch viele Jahre hat sich die Carborundum-Co. allerdings veranlaßt gesehen, Stückkohle zur Herstellung des Kernes zu verwenden. Dies geschah aber nicht aus technischen, sondern aus patenttechnischen Gründen. Im U. S. A.-Pat. 319 795 war *Cowles* nämlich ein elektrischer Ofen patentiert worden, in welchem Metalloxyde durch granulierte Kohle reduziert werden sollten. Der Ofen sollte mit einer Mischung beschickt werden, die soviel Kohle enthielt, daß sie von Haus aus hinreichend stromleitend war. Obgleich *Acheson* dem Reaktionsgemisch nur soviel Kohle zusetzt, als für die Reaktion notwendig ist, also lange nicht soviel, als erforderlich wäre, um das Gemisch von Haus aus stromleitend zu machen und die Stromleitung anfangs auf einen zentralen Kern, aus granulierter Kohle beschränkt, machte *Cowles* geltend, daß er granulierte Kohle in Berührung mit dem zu reduzierenden Materiale verwende und dadurch sein Patent verletze. Das Appellationsgericht gab der Klage *Cowles'* statt, und um vom Patente *Cowles'* unabhängig zu bleiben, verwendete die Carborundum-Co. nach Fällung dieses Urteilsspruches Heizkerne aus massiven Kohlestäben von 10 · 10 cm Querschnitt und 86 cm Länge. Um diesem Heizkern genügend große Ober-

flache zu geben und seinen elektrischen Widerstand zu erhöhen, wurde er zickzackförmig angeordnet. Er entsprach in dieser Form den Anforderungen ganz gut, wurde aber nach dem Erlöschen des Patentes 319 795 doch wieder durch einen Heizkern aus granuliertem Material ersetzt, welcher in großer dimensionierten Öfen leichter zusammenzusetzen und zu verwenden ist.

Die Verbindung des Heizkernes mit den Endelektroden erfolgt durch eine Schicht dicht zusammengepreßten Kokspulvers von 10—20 cm Länge (während des Betriebes geht dieses Pulver zum Teile in besser leitendes Graphitpulver über) Die Endelektroden bestehen aber aus stabil angeordneten Kohle- oder Graphitblöcken, welche durch eine Metallfassung umschlossen

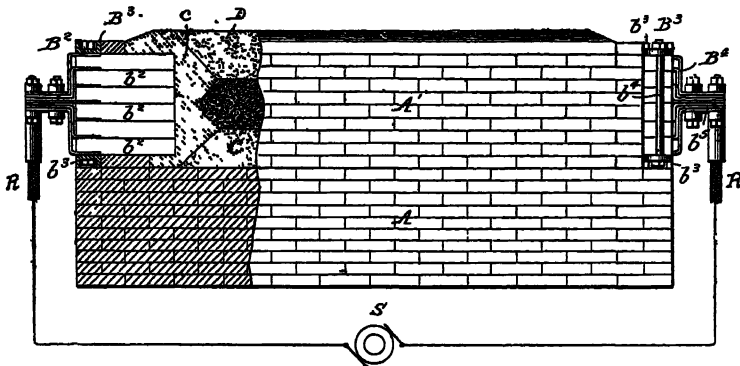



Abb 74

sind und die Kontaktverbindungen mit den Kabelschuhen tragen. Es ist ein glücklicher Konstruktionsgedanke gewesen, nur die Stirnwände und die Ofensohle stabil aufzumauern und die Endelektroden durch diese Mauern (aus feuerfestem Steine und feuerfestem Ton) hindurch zu führen Die Öfen erhielten so die Form der Abb. 74, 74a welche späterhin nur wenig verändert wurde Die Endelektroden b², b² usw wurden aus Kohlestäben (später aus Graphitblöcken) von quadratischem Querschnitt zusammengesetzt Kupferplatten b⁵ umfaßten die einzelnen Stäbe an ihrem äußeren Ende, waren durch Kupferbolzen fixiert und verbanden sie mit einem kompakten Helm, an welchen die Kabelschuhe angeschlossen wurden.

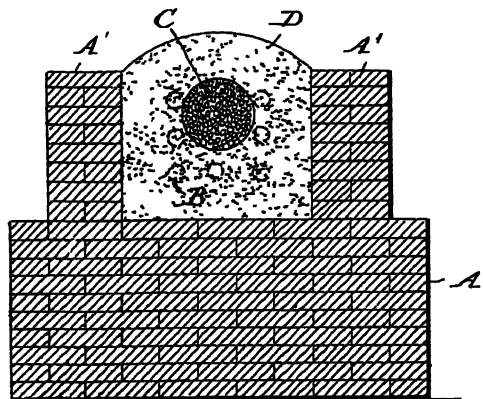



Abb 74a

Die Strombelastung der Kohleendelektroden kann bei heutigen Elektrodenkohlen bis auf 4 Ampères pro qcm getrieben werden, so daß es jetzt

nicht mehr notwendig ist, die Endelektroden aus soviel Stücken zusammenzusetzen. Kleinere Öfen (ca. 800—1000 HP.), kann man sogar schon mit Endelektroden ausrüsten, welche aus einem kompakten Block bestehen.

Zur Beschickung des Ofens wurde zunächst Reaktionsgemisch bis etwa zur mittleren Höhe der Endelektroden aufgeschichtet. Dabei wurden zwei Stahlplatten in je ca. 10 cm Abstand von den Endelektroden angebracht, um den Zwischenraum zwischen diesen Platten und den Endkohlen mit feinem Kohlepulver c auszufüllen, welches die leitende Verbindung mit dem Heizkern herzustellen hat. In dem Maße, in welchem das Reaktionsgemisch D

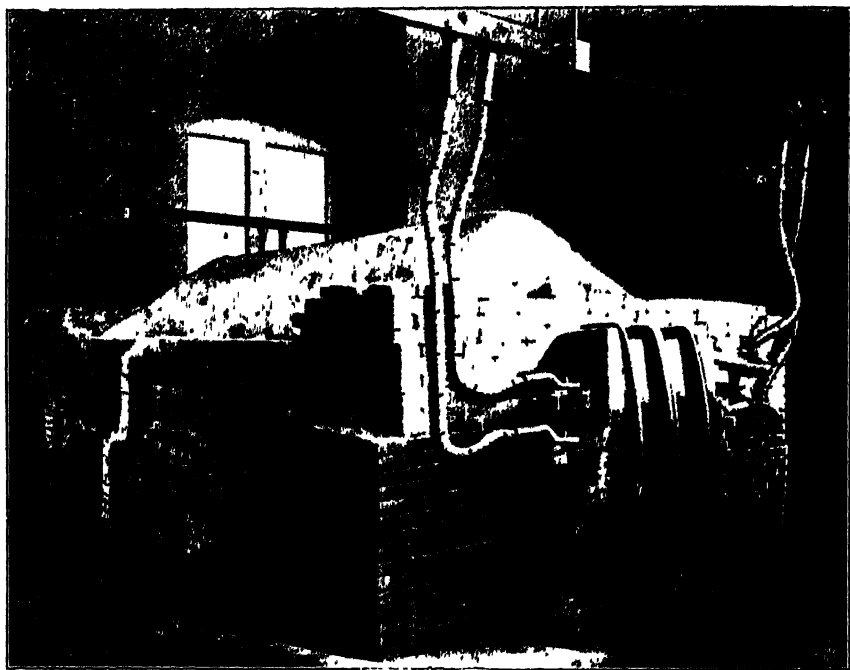



Abb. 75

aufgeschichtet wurde, führte man auch die Seitenwände A^1 aus 1—2 Reihen loser, feuerfester Ziegel auf. War etwa die mittlere Höhe der Elektroden erreicht, so wurde eine halbkreisförmige Grube für die Aufnahme des Heizkernes ausgehöhlt. Das Material für den Kern wurde in diese Grube gelassen, nach oben abgerundet, so daß er die Gestalt eines Zylinders erlangte, das Verbindungspulver e wurde, wie auf der Abb. 74 ersichtlich aufgeschichtet und fest zusammengestampft. Dann zog man die Eisenplatten heraus und füllte in den Ofen weiter soviel Beschickungsmaterial, daß der Heizkern zum Schluß etwa die Mitte einnahm, und daß die Charge wie auf der Abb. ersichtlich ist auch nach oben convex abgerundet, nach der Längsrichtung aber ziemlich gleichmäßig hoch aufgeschichtet war.

Um das Hineinrieseln von Reaktionsmaterial in die Poren des Heizkernes zu verhindern, wurde oft eine Lage Papier auf den Kern gebreitet, ehe man weiteres Beschickungsmaterial aufschichtete

Der Durchmesser des Heizkernes betrug bei den kleinen Versuchsöfen (deren Große etwa den Öfen in Benatek entsprach) ca. 20 cm. Bei den 1000 HP. Öfen der Carborundum-Co steigerte man ihn auf rund einen halben Meter, die Lange zwischen den Elektroden maß 5 m (bei 1,8 m lichte Breite und ca 1,7 m Hohe). Die außeren Dimensionen des Ofens waren 7 m Lange bei etwa 2,2 m Breite. Bei den Öfen von 2000 HP. Stromkapazitat wurde der Durchmesser des Heizkerns auf 85 cm, die außere Länge auf 12 m vergroßert, bei 3000 HP. auf uber einen Meter und auch die Lange auf 17 m erhoht.

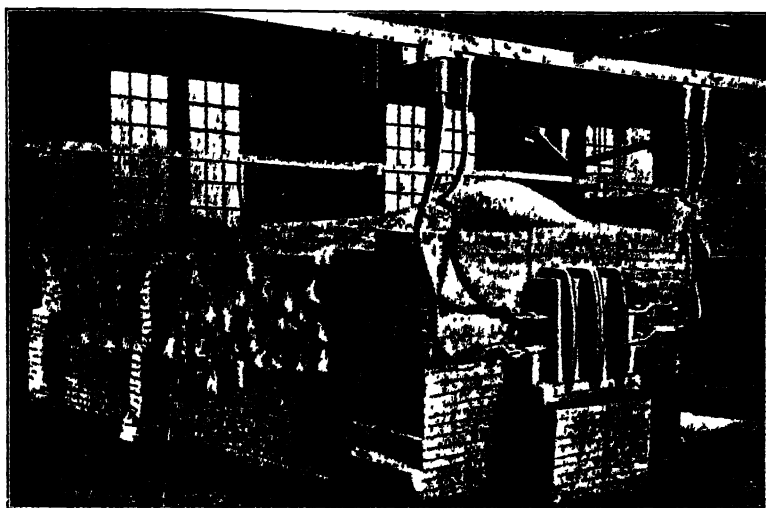



Abb 76

Schaltet man den Ofen ein, so entwickelt er schon nach kurzer Zeit (beim 1000 HP.-Ofen nach ca. 20 Minuten), einen charakteristischen schwelenden Geruch infolge des Auftretens der fluchtigen Produkte, welche sich bei der beginnenden Erhitzung durch trockene Destillation des Holzmehls entwickeln Bald darauf beginnt Kohlenoxyd aus den Fugen der Seitenwande und durch die Poren der Decke auszutreten Wurde man langer zuwarten, so wurde sich dieses Kohlenoxyd zwar von selbst entzunden, aber um zu verhindern, daß großere Mengen dieses giftigen Gases in die Raumatmosphare gelangen und die Bedienungsmannschaft schadigen, zundet man das Gas gleich an. Die erst kleinen Kohlenoxydflammen wachsen nach und nach, zwei Stunden nach dem Einschalten zeigt der 1000 HP -Ofen das Bild der Abb. 76.

In dem Maße, in welchem die Erhitzung des Kernes fortschreitet, breitet sich auch die Reaktionszone in radialer Richtung vom Zentrum aus. Wahrend zuerst die Reaktion nur in der unmittelbaren Umgebung des Kernes aus-

gelöst wird, beteiligen sich immer weitere Schichten an derselben, weil nunmehr auch die dem Kerne anliegenden, oder nahestehenden Schichten sukzessive in Karbid übergehen, einen Teil der Stromleitung übernehmen und die erhitzende Sphäre über einen immer größeren Querschnitt des Ofens ausbreiten.

Die Leitfähigkeit der Charge erhöht sich aber während einer Operation nicht allein dadurch, daß sich der leitende Querschnitt vergrößert, sondern auch dadurch, daß der Heizkern selbst besser leitend wird, indem ein Teil des Kernmaterials in Graphit übergeht, ferner, weil Kieselsäure und andere, die Leitung verringernde Verunreinigungen aus demselben durch Verdampfung entfernt werden usw. Würde man schon vorgeheiztes Material für den Heizkern verwenden, so würde die Anheizung des Ofens schneller erfolgen und die Behandlung einer Charge würde weniger Strom verbrauchen, die Ersparnis

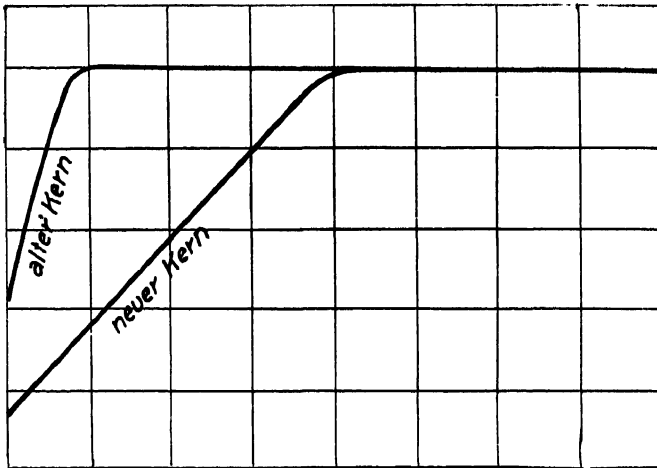



Abb 77.

wäre aber geringer als der Stromaufwand, der auf die Vorbehandlung des Kernmaterials aufgewendet werden mußte. So sucht man schon benutztes Kernmaterial, wenigstens so vollständig als es geht, beim Abtragen der fertigbehandelten Charge zurückzugewinnen und dem nächsten Heizkern wieder beizumengen, benutzt also Kerne, die nur zum Teil aus frischem, zum Teil aus schon vorbenutztem Kernmaterial bestehen (Abb 77.) Manche Fabriken nehmen den Heizkern überhaupt nicht heraus, verzichten lieber auf das darunter liegende Karborundum und schichten nur die erforderliche Menge frischer Kernkohle auf den Rest des alten Kernes. Denn die ganze Charge, auch der Heizkern selbst sinken während der Strombehandlung in sich zusammen. Die Raumerfüllung des Endproduktes ist ja eine wesentlich kleinere wie die der Beschickung, sie verhält sich zu derselben, wenn man von den Hohlräumen absieht, rund wie 4 : 1. Das Raumverhältnis ist übrigens abhängig von dem Zustande, in welchem die Rohmateriale verwendet werden, auch die Hohlräume, welche vorhanden sind, hängen ja davon ab, z. B. nimmt feuchter Quarzsand weniger Raum ein, wie trockener usw.

Beim Fortschreiten des Prozesses sieht man deshalb die Decke sinken, wahrend es rot durch dieselbe schimmert, und kann an dem Grade des „Setzens“ der Beschickung den Grad des Fortschrittes der Reaktion geradezu schon außerlich verfolgen. Viel besser gelingt diese Kontrolle durch Beobachtung der Meßinstrumente. Zu Beginn der Operation ist die Stromstarke bei voller Spannung ziemlich nieder. Die Anfangsspannung variiert meistens von 200—250 Volt Nach und nach steigt die Stromstarke an, bei Verwendung alten Kernmaterials schneller, bei Verwendung ganz frischen Kernmaterials langsamer Im ersten Falle braucht man beim 1000 HP.-Ofen etwa eine Stunde, ehe das Maximum der Kilowattzahl erreicht ist, bei frischem Kerne bis zu 4 Stunden (s. Abb. 81). Von da ab regelt man gewohnlich den Gang auf

Abb 78.

Erhaltung dieser, der Vollbelastung entsprechenden Kilowattzahl, wobei man sukzessive die Stromintensitat ansteigen und die Spannung abnehmen sieht, bis die Erreichung eines gewissen Minimums an Spannung (gewohnlich 60—75 Volt) die Beendigung der Operation anzeigt Beim 1000 HP-Ofen ist die Stromstarke dann ca 10 000 Ampere. Eine Fortsetzung der Heizung wurde unrationell sein, weil die Ausbeute dann geringer wird, obgleich nennenswerte Teile der Charge noch in Carborundum ubergefuhrt sind Auch wurde eine zu weitgehende Ausbreitung der Heizzone das Ofenmaterial gefahrden usw, denn die eigentlichen Wande des Ofens bildet der Teil der Mischung, welcher unverandert bleibt

Ein allmahlich nachlassender Gasdruck, starkere Gelbfarbung der kleiner werdenden Kohlenoxydflammen, das Setzen der Charge bis unter die Ofenränder usw, sind außere Kennzeichen dafur, daß die Reaktion langsam zu

werden beginnt und ihrem Ende entgegengeht. Bessere, zuverlassigere Kennzeichen ergibt die Ablesung der elektrischen Meßinstrumente. Die Erfahrung lehrt aber am besten, wie lange man einen Ofen bei stets gleicher Zusammensetzung von dem Zeitpunkte an unter Strom halt, von welchem er das Maximum der Energie aufzunehmen beginnt (ca. 32 Stunden im 1000 HP.-Ofen).

Sobald ein Ofen ausgeschaltet ist, wird ein anderer an seiner Statt eingeschaltet Der ausgeschaltete Ofen soll moglichst schnell abkuhlen, dazu tragt man die losen aufgeschichteten Ziegel sobald und soweit ab, als es geht, meist etwa bis zur Halfte (Abb. 78), die lockere, noch unveranderte Mischung wird entfernt, dann muß einige Stunden gewartet werden, ehe der Ofen weiter erkaltet ist. Fruher ließ man wohl einen Ofen einen ganzen Tag stehen, ehe man daran ging, ihn auseinanderzunehmen, jetzt sucht man diese Abkühlungszeit aber nach Moglichkeit abzukurzen, was allerdings die Arbeit am Ofen fur die Bedienungsmannschaft (besonders beim Auftreten schwefligsauren Gases), zu den unangenehmsten gestaltet.

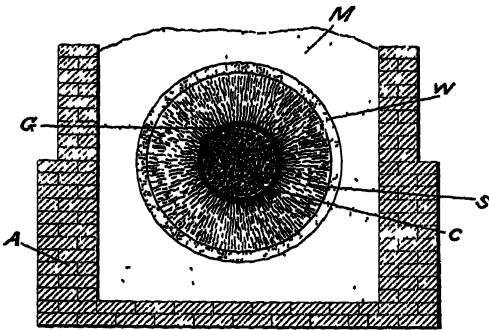



Abb 79.

Abb. 79 zeigt die Zusammensetzung der Charge nach der Operation im Querschnitt schematisch an. Beim Abtragen stößt man zuerst auf lockere, unveranderte Mischung M, dann auf eine Kruste gleichfalls noch nicht chemisch umgesetzten Materials, in welcher sich der großte Teil des Kochsalzes vorfindet, weiter auf eine graugrune Masse W („white stuff"), welche das kristallisierte Carborundum umgibt und mit Kondensaten der minder fluchtigen Verdampfungsprodukte durchsetzt ist, auch amorphes Carborundum oder Siliziumkarbidoxyde enthalt. Entfernt man sie, so erscheint die Zone S aus kristallisiertem Siliziumkarbid, das gewunschte Produkt, das bei einer Durchschnittsoperation im 1000 HP.-Ofen in Mengen von etwa 3150 kg Gewicht und in einer Schicht von ca. 40 cm Stärke vorhanden ist. Diese Schicht sondert man naturlich moglichst sorgfaltig vom andern Material. Sie besteht in ihrem außeren Teil aus kleinen, unscheinbaren Kristallen, deren Große und Farbenglanz um so mehr zunimmt, je mehr man sich dem Heizkern nahert. Legt man letzteren bloß, so sieht man, daß sich um ihn eine Schicht von 1—4 cm Dicke gebildet hat, welche aus Graphit besteht, aber die Form von Carborundumkristallen bewahrt hat und die offenbar durch Zersetzung zuerst gebildeten Carborundums infolge Überhitzung entstanden ist. Bei Fehloperationen, bei welchen aus irgend einem Grunde eine allzustarke Überhitzung des Kernes eingetreten ist, kann diese Schicht viel großere Dicke annehmen, bis zu 20 cm und darüber

Fruher trug man gewöhnlich das Kernmaterial und das Carborundum nebeneinander ab, jetzt verfahrt man gewohnlich so, daß man den Heizkern zunächst an einer Stelle bloßlegt, das Kernmaterial mittels langer und schmaler Schaufeln möglichst vollständig aus den sich dabei im Carborundum bildenden,

etwa zylindrichen geformten Hohlungen entfernt und erst dann daran geht, den Ofeninhalt weiter von oben nach unten abzutragen, 70—75% des Kernmaterials lassen sich so wieder gewinnen.

Die so herausgeschaufelte alte Kernmasse (old core) wird, wie bereits erwähnt, zur Bildung des nächsten Heizkernes nach einer Siebung unter Zusatz frischer Kernkohle verwendet.

Die Abb 79 stellt das Bild des Ofens nur in schematischer Art dar, in Wirklichkeit sind die Querschnitte schon von Haus aus nicht so genau kreisförmig, und sie entfernen sich von dieser Form erst recht während des Betriebes, infolge des Setzens der Beschickung In Wirklichkeit bildet das erzeugte Carborundum auch keinen Hohlzylinder, sondern es weist nach außen eher die Form eines Ellipsoids auf, weil die Bildung in der Mitte des Ofens sich über einen größeren Querschnitt ausdehnt als an den Stirnwänden desselben

Die Operation verläuft auch nicht immer glatt und ohne jede Störung Manchmal tritt während des Betriebes eine Erscheinung auf, die man als „Blasen" (blowing) bezeichnet, und die recht unangenehm werden kann, sie besteht darin, daß gelegentlich Gase mit lautem Sausen oder Heulen aus der Mischung herausbrechen, die Decke zerreißen und weißglühende Massen aus dem Innern nach außen schleudern oder mitreißen

Man erklärt das Auftreten dieser Störung durch Bildung von Inhomogenitäten in der stellenweise unporös gewordenen Mischung, welche zur Ansammlung größerer Mengen von Siliziumdampf an einer Stelle Gelegenheit geben, dessen Gasdruck so hoch steigen kann, daß es zu derartigem Durchbruch kommt Beim Verbrennen in der Luft entsteht dann das sausende Geräusch In der Tat setzen die ausbrechenden, an der Luft mit intensiv gelber Flamme verbrennenden Gase an kalten Körpern, die man in die Flamme hält, sofort einen weißen Niederschlag von Kieselsäure ab Dieses Auftreten von Siliziumdampf läßt sich meist auf unrichtige Zusammensetzung der Mischung, bez unvollkommene Mischung ihrer Bestandteile, oder auf Rückzersetzung von Siliziumkarbid infolge lokaler Überhitzung usw, zurückführen Ist dieses „Blasen" sehr heftig, so hilft man sich am besten dadurch, daß man den Ofen ausschaltet und soweit erkalten läßt, daß man den von den ausgebrochenen Gasen gebildeten Hohlraum aufdecken und mit neuer Mischung füllen kann Das Blasen, eine anfangs häufigere Erscheinung, ist mit zunehmender Übung im Betrieb und im Zusammensetzen der Öfen viel seltener geworden

Silizium, welches sich während des Prozesses bildet, kann aber auch zu anderen Störungen Anlaß geben, wenn es in geschmolzenem Zustand in den kälteren Teilen (in den heißeren wird es ja verdampft), durch die poröse Beschickung nach unten durchsickert, weil es alle Steinmaterialien, auf welche es dann trifft, glatt durchfrißt

Auch das Kohlenoxyd, welches sich in großen Mengen während der Reaktion bildet, kann zu argen Störungen Veranlassung geben, wenn der Ofeninhalt nicht porös genug bleibt, daß es ungehemmt austreten kann. Es ist schon vorgekommen, daß dieses Gas sich bei großen Öfen einen Weg unterhalb des Ofens gebahnt und an Orten angesammelt hat, wo es mit explosionsartiger Wucht plötzlich ausbrach und Schaden anrichtete.

Diese an großen Öfen gesammelten Erfahrungen haben dazu geführt, daß man die Öfen im Detail etwas anders durchgebildet hat und sie auch in etwas andrer Art beschickt.

Nach wie vor rüstet man die Öfen mit zwei stabilen, aus feuerfesten Steinen gemauerten Stirnwänden aus (Abb 80), die sich über der Ofensohle erheben und die Endelektroden *E* durchtreten lassen. Die Sohle wird bei größeren Öfen meist nicht mehr auf einem Fundament angeordnet, welches sich über den Boden des Arbeitsraumes erhebt, sondern man versenkt sie lieber in den Boden, um das Füllen und Entleeren des Ofens zu erleichtern. Die Ofensohle bedeckt man dann mit Beton, Granitplatten oder feuerfesten Steinen. *B*. Um nun das Durchsickern von flüssigem Silizium nach unten

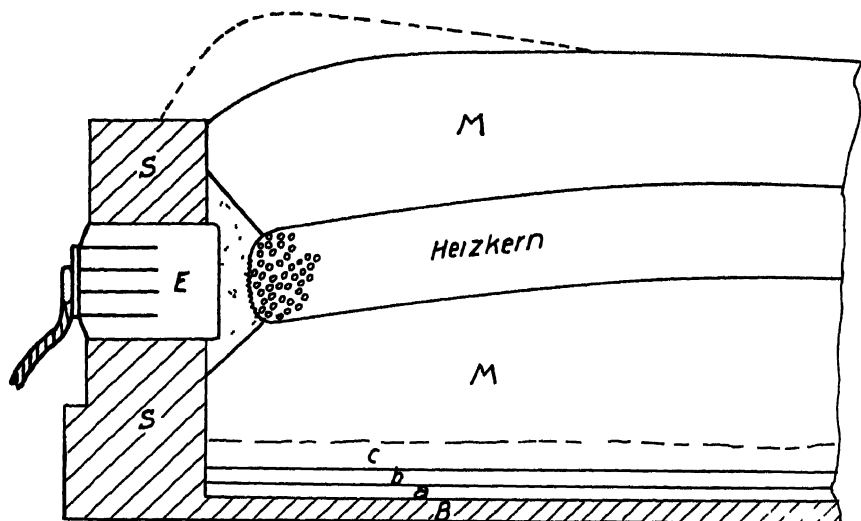



Abb 80

zu verhindern, oder mindestens zu erschweren und unschädlich zu machen, bedeckt man die Sohle erst mit einer Schicht *a* von Holzmehl oder Holzwolle, auf welche man eine dicke Lage von Quarzsand *b* folgen läßt. Auf diese Unterlage breitet man erst Beschickungsmischung *c* in sicher hinreichend dicker Schicht aus. Beim jedesmaligen Entleeren des Ofens ist zu prüfen, ob diese Schichte *c* gut gehalten hat. Ist dies stellenweise nicht der Fall gewesen, so ist die betreffende Partie aufzugraben und instand zu setzen, ehe man eine neue Charge vornimmt

Da die Erfahrung beim Ofenbetrieb ferner gelehrt hat, daß sich die Ofenbeschickung an den Enden weniger stark setzt, wie in der Mitte, was zur Folge hat, daß ein geradlinig in horizontaler Ebene von einer zur andern Endelektrode geführter Kern nach dem Betrieb nach unten durchhängt (hin und wieder in so starkem Maße, daß die Mischung unter dem Heizkern nicht mehr zur Wärmeisolation ausreicht.) Sucht man dem durch zweckmäßige Anordnung und durch richtige Wahl der Zusammensetzung der Schichten *b*

und *c* entgegenzutreten So trachtet man bei großeren Öfen einer solchen Durchbiegung des Kernes dadurch vorzubeugen, daß man den Kern in der Mitte des Ofens hoher lagert als an den Enden, ihn also nicht in gerader, sondern in einer nach oben gewolbten Linie durch den Ofen fuhrt (Abb. 80).

Die Verbesserung der Fabrikation von Elektrodenkohlen ermoglicht es heute viel großere Elektroden zu verwenden, als man vor zwanzig, oder gar vor dreißig Jahren zur Verfugung hatte, wo man Kohlen von 10 × 10 cm Starke verwenden mußte[1]) Die Endelektroden konnen demgemaß aus viel weniger Einzelstucken zusammengesetzt werden, wie fruher, wodurch die ganze Anordnung derselben viel einfacher und ubersichtlicher wird Auch die Haltbarkeit der Kohlen ist erhoht worden, so daß ein Auswechseln nur in sehr langen Zeitraumen erforderlich ist. Der Verschleiß der Kohlen entspringt hauptsachlich einer Oxydation derselben Um sie davor besser zu bewahren, wird das Reaktionsgemisch an den Ofenwanden gelegentlich höher aufgeschichtet als in der Mitte und die Elektroden werden durch ausreichende Mengen gut zusammengestampften Kontaktpulvers geschutzt (was fur die Kontaktverbindung mit dem Heizkern ohnedies nur von Vorteil ist). Sorgfaltiger als fruher sieht man aber darauf, daß die Endelektroden luftdicht durch die Stirnwande gefuhrt werden, und daß sich auch wahrend des Betriebes keine Undichtigkeiten und Fugen bilden, durch welche Flammen durchtreten konnten Man stellt deshalb die den Elektroden benachbarten Mauersteine vorteilhafterweise aus Massen her, denen reichliche Mengen amorphen (weil minderwertigen, aber ebenso warmebestandigen) Carborundums zugesetzt sind und dichtet alle Fugen zwischen den Elektrodenteilen und den Stirnmauern mit einem Kitt aus Teer, Graphit und Kohle aus, damit sie zu einer festen, gasundurchlassigen, thermisch und mechnisch widerstandsfahigen Wand zusammenbacken

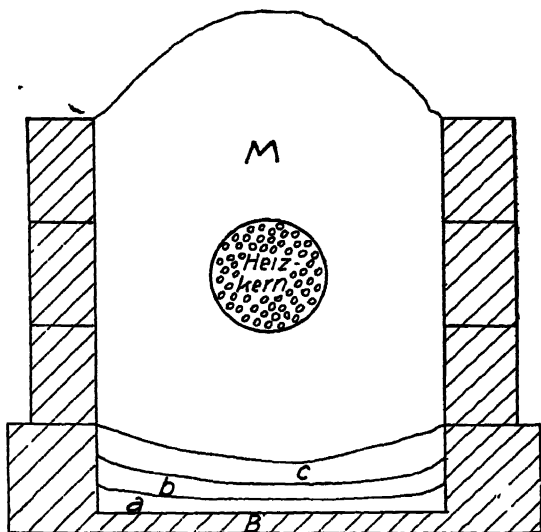



Abb. 80 a.

Außen werden die Elektrodenkohlen durch eine geeignete eiserne Spannvorrichtung zusammengehalten Man verwendet dabei Fassonstucke, welche ein Auswechseln (evtl. Umkehren) schadhaft gewordener Kohlen in kurzer Zeit ermoglicht; doch halten die Kohlen in gut gefuhrten Betrieben etwa ein Jahr lang

[1]) Bei der Carborundum Co. vereinigte man 5 × 5 = 25 zu einem Elektrodenblock, in Benatek 3 × 3 = 9

Die Stromverbindung der Elektrodenkohlen erfolgt durch Kupferbleche, welche zwischen je zwei Kohlen etwa 40—60 cm weit geführt werden, mit ihnen zusammengepreßt sind und dabei nach außen soweit vorstehen, daß man sie zusammenbiegen und durch Bolzen miteinander verbinden kann, oder mit Fassonköpfen aus Bronze, auf welche man die Kabelschuhe anschraubt. Oder man verwendet auch, direkt in die Kohlen, etwa 15—20 cm tief hineingeschraubte Kupferbolzen, welche man miteinander durch eine Armatur verbindet zur Herstellung des Kontaktes. Die Aufrechterhaltung guten Kontaktes ist natürlich nicht nur für den klaglosen Betrieb, sondern auch zur Schonung der Elektrodenkohlen wesentlich. Da der vollbelastete 1000 HP.-Ofen etwa 10 000 Ampere, der 2000 HP.-Ofen etwa 16—20 000 Ampere, der 3000 HP.-Ofen gar bis zu 30 000 Ampere aufzunehmen hat, werden hohe Anforderungen an die Stromträger und an die Verbindungsteile gestellt. Um die Herstellung und Lösung der Verbindungen zu erleichtern, was ja bei einem Prozeß, welcher diskontinuierlich (in Arbeitsperioden von 36 bis zirka 50 Stunden je nach Größe der Einheiten) geführt wird, wichtig ist, verwendet man, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, biegsame starke Kabel, welche den Strom von den Stromleitungsschienen zu den Elektrodenköpfen führen. Auf der Abb. 78 sieht man die Stromleitungsschienen über den Öfen angeordnet, in neueren Betrieben führt man aber die biegsamen Kabel meist lieber herab und verlegt die Stromleitungsschienen unter die Öfen.

Da das Auftreten von Schwefligsäuredämpfen beim Betriebe von Carborundum-Öfen fast unvermeidlich ist, erweist es sich als unvorteilhaft, Aluminium als Leitungsmaterial für die Stromschienen zu verwenden, weil dieses Metall gerade von diesem Gase ziemlich schnell angegriffen wird.

Um das Auskühlen und Öffnen der Öfen zu beschleunigen, stellt man die Seitenwände nicht mehr, wie auf Abb. 82 dargestellt, aus einzelnen Ziegeln mit der Hand her, sondern man verwendet größere, feste Teilstücke zu ihrer Zusammensetzung und bewegt dieselben mit Hilfe von Laufkatzen von und zum Ofen.

Da jeder Ofen nur zeitweise in Betrieb steht und da das Auskühlen, Entleeren und das Erneuern der Beschickung des Ofens längere Zeit in Anspruch nimmt, müssen für die Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Erzeugung mehrere Öfen verfügbar sein.

In der Carborundum-Fabrik in Niagara-Falls waren zur Zeit meines Besuches die Öfen in Reihen von 5 aufgestellt, von welchen jederzeit ein Ofen unter Strom gehalten wurde, während die 4 andern für die angeführten Zwischenoperationen zur Verfügung standen. Damals ließ man die (1000 HP.-Öfen) rund 36 Stunden unter Strom stehen und 2, ja sogar 3 Tage lang auskühlen, ehe man sie entleerte. Heute beschleunigt man die Abkühlung sehr, verwendet aber größere Öfen, so daß die Zahl der verfügbaren Öfen, die zum ständigen Betriebe eines Ofens da sein müssen, kaum hat verringert werden können.

Die Fabrik arbeitete zuerst mit 10, dann mit 15 Öfen. Als ich sie 1907 sah, wurde mir ein Ofenraum mit 10 Öfen gezeigt, ein zweiter ebenso großer wurde gesprächsweise erwähnt. Seitdem soll die Anlage wesentlich vergrößert worden sein. Eine kleinere Anlage wurde in Canada errichtet. In La Bathie

(Savoyen) besteht eine Anlage mit Serien von je 4 Öfen, auch in Deutschland wird Carborundum in großem Maßstabe erzeugt, in Böhmen wurde nur eine kleine Fabrik in Benatek errichtet, zirka 500 HP, obwohl die Länderbank seinerzeit die Acheson-Patente für Österreich, Rußland, Frankreich, Belgien und Holland um die ansehnliche Summe von 78 000 Pfund Sterling erwarb

Jeder 1000 HP -Ofen erzeugt in 36 Stunden rund 3150 kg kristallisierten Carborundums neben 400—500 kg nur teilweise umgesetzten, bzw amorphen Materials. Daraus berechnet sich ein Energieaufwand von rund 8,5 Kilowattstunden pro 1 kg Carborundum (in den kleinen Öfen in Benatek verbrauchte man pro 1 kg Carborundum fast die doppelte Energiemenge). Die Energieausbeute ist bei 2000 HP.-Öfen eine noch etwas bessere (rund 7,5 Kilowattstunden pro 1 kg Carborundum), sie wird bei weiterer Vergrößerung des Ofens aber kaum mehr gesteigert (Abb. 81).

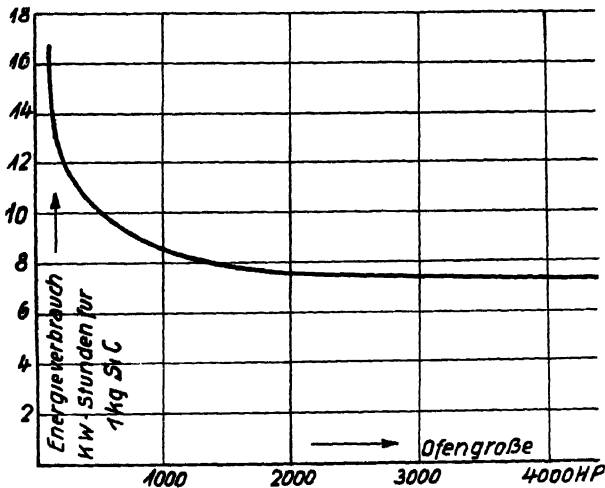



Abb 81

Bei der Bildung von 3150 kg Carborundum entstehen nicht weniger als 3400 kg Kohlenoxyd, die verloren gegeben werden, bzw mit freier Flamme verbrannt werden, ohne daß man ihre Verbrennungswärme in nennenswerter Weise dienstbar machen würde Allerdings ist es keine leichte Aufgabe, dieses Gas ohne allzugroße Erschwerung des Betriebes gefahrlos zu sammeln und einem nützlichen Verwendungszwecke zuzuführen, selbst in einfacheren Fällen hat man davon Abstand genommen, und bis heute muß dieses Problem für die Carborundumfabrikation sowohl, wie bei analogen Prozessen, als ungelöst bezeichnet werden, wenn es auch nicht an Vorschlägen zur Lösung dieser Frage gefehlt hat Als Beispiel eines solchen mag das U. S. A -Patent 935 937 von W Acheson Smith angeführt werden, in welchem empfohlen wird, den Ofen an den Seiten durch zwei gasdichte Kammern abzuschließen, in welchem das Kohlenoxyd gesammelt und abgezogen werden kann.

Die natürlichste Verwertung des Kohlenoxydgases wäre wohl in einer Verwendung desselben zur Vorheizung der Öfen zu sehen, durch welche ein Teil der elektrischen, dem Ofen zuzuführenden Energie erspart werden könnte und Tone, der Leiter der Carborundum-Fabrik an den Niagarafällen hat eine solche (eventuell auch durch Kohleüberschuß und Anblasen des Ofens zu erzielende) Vorheizung im U. S. A.-Patent 908 357 auch vorgeschlagen; doch ist es meines Wissens bei Vorschlägen geblieben, ohne daß die Fabrikationsweise eine Änderung erfahren hätte. In der Tat werden wir später sehen, daß selbst bei der Verwendung geschlossener Öfen, bei welchen die Ableitung des Kohlenoxyds keine Schwierigkeit bereitet, eine halbwegs rationelle Verwertung des Gases heute noch kaum gelingt.

6. Ofenleistung und Theorie des Ofens.

Die Nutzleistung der Öfen ist eine Funktion der erzielbaren Wärmeausnutzung und der Höhe des Stromteiles, welcher der Herstellung wertvollen Produktes dient. Niemals bildet ja kristallisiertes Carborundum das einzige Produkt einer Operation. Neben Graphit, welches durch Zerstörung schon gebildeten Produktes, also unter Ausbeuteverlust entsteht, findet sich immer auch ein Anteil minderwertigen amorphen Carborundums, meist mit Siliziumsauerstoffkohlenstoffverbindungen durchsetzt, im Ofen vor.

Während sich die Menge Graphits, welche entsteht durch gute Betriebsführung, welche allzugroße Überhitzung usw. vermeidet, auf ein Minimum herabdrücken läßt, lehrt die Erfahrung, daß der prozentuelle Anteil, in welchem amorphes Produkt auftritt, in großen Öfen kleiner ist, wie in kleinen Einheiten. Dies befremdet nicht, denn das amorphe Carborundum tritt immer an der Außenzone des kristallisierten auf, also in den Gebieten, in welchen die Temperatur weniger hoch gestiegen ist, und in kleineren Öfen, die einer Abkühlung von außen stärker unterworfen sind, ist diese Zone verhältnismäßig größer, wie in großen Einheiten. Die Vergrößerung der Einheiten bringt also doppelte Energieersparnis mit sich. in 150 KW.-Einheiten verbraucht man pro 1 kg SiC etwa 12 KW.-Stunden und gewinnt nur etwa 80% SiC in kristallisierter Form, im 760 KW.-Ofen sind mit einem Energieaufwand von 8,5 KW.-Stunden 86—88% des SiC in kristallisierter Form zu erhalten. Dieses Ausbeuteverhältnis kann übrigens auch durch die Betriebsweise etwas beeinflußt werden. Läßt man den Ofen länger laufen, dehnt also die Zone starker Erhitzung über einen größeren Querschnitt des Ofens aus, etwa so weit, daß selbst die Decke des Ofens auf dunkle Rotglut gebracht wird, so wird das Temperaturgefälle nach außen kürzer, die Zone, in welcher die Temperatur nur zur Bildung amorphen, nicht mehr zur Bildung kristallisierten Produktes ausreicht, dünner, der Prozentsatz an amorphem Produkt wird dadurch verringert, allerdings aber auch die Wärmeökonomie des Ofens, so daß ein höherer Ausbring an Kristallen durch höheren Energieverbrauch pro 1 kg Produkt erkauft wird.

In einer Abhandlung über die Leistungen elektrischer Öfen hat J. W. Richards[1]) die Wärmeökonomie des Carborundumofens von 1000 HP.

[1]) Electrochemical Industrie Bd. 1. Transactions Amer. Electrochem. Soc. II 57.

einer Berechnung unterzogen. Unter der Annahme, daß bei 36stündigem Betriebe dieses Ofens 3180 kg kristallisiertes SiC erzeugt werden, berechnet er, daß 42 % der Energie dazu verwendet werden, den Kern und die Beschickung auf die erforderliche Temperatur zu bringen, 34,5 % der Energie für die endothermische Reaktion verbraucht werden, so daß die Nutzleistung des Ofens 76,5 % betragen würde.

Das amorphe Carborundum wird dabei vernachlässigt; da dieses zwar nicht denselben Wert besitzt, wie das kristallisierte, aber doch nicht ganz wertlos ist (zumal da es sich mit weit geringerer Energiezufuhr in kristallisiertes verwandeln läßt, was freilich in der Regel unrentabel ist), ist die wirkliche Energieausnutzung noch etwas besser. Die Energie, welche zur Verkohlung des 12 % der Mischung ausmachenden Sägemehls, zum Verdampfen von Feuchtigkeit, Kochsalz und von Verunreinigungen verbraucht wird, ist von Richards mit Recht unberücksichtigt geblieben, da diese Energie für den eigentlichen Fabrikationszweck verloren geht. Zu berücksichtigen wäre sie nur, wenn man diese Rechnung dazu benützen will, zu beurteilen, welcher Spielraum noch zur Verbesserung der Energieausnützung vorhanden ist. Und auf Grund der vorliegenden Berechnung muß man, wenn die der Berechnung zugrunde gelegten Wärmetönungen und spez.-Wärmen richtig geschätzt sind (mag die Ausbeute auch etwas hoch gegriffen sein), die Ansicht gewinnen, daß der Spielraum kein allzu großer ist, daß der 1000 HP.-Ofen vielmehr schon recht ökonomisch arbeitet. Allerdings sind derartige Berechnungen nicht allzu zuverlässig, weil die Wärmetönungen usw. in hohen Temperaturgebieten, welche in Frage kommen, unbekannt sind und nur geschätzt werden können. Im vorliegenden Falle wird das Resultat der Rechnung allerdings noch durch die Erfahrung bestätigt, daß eine bessere Wärmeökonomie bei weiterer Vergrößerung der Öfen kaum mehr zu erzielen sein dürfte. Die graphische Extrapolation, Abb. 81, zeigt dies in augenfälliger Weise.

In einer interessanten Studie hat Fitz-Gerald[1]) die thermischen Verhältnisse des Ofens berechnet. Obgleich seine Rechnungen keine Ergebnisse liefern, welche man ohne weiteres praktisch verwerten kann, mögen sie als orientierende Richtlinien in ihren Hauptzügen hier wiedergegeben werden.

Geht man vom Idealfall aus, daß der Kern die Form eines Zylinders besitzt, seine Temperatur und seinen elektrischen Widerstand von einem bestimmten Zeitpunkt ab nicht mehr ändert, sowie, daß konzentrische Schalen um diesen Zylinder isotherme Flächen vorstellen, so folgt, daß die Wärmemenge, welche durch die Flächeneinheit solcher konzentrischen Zylinderflächen fließt, der Entfernung von der Achse umgekehrt proportional sein muß. Hat der Kern die Temperatur T, bedeutet t die Temperatur, bei welcher Carborundum gebildet wird, r den Radius des Kernes, l seine Länge, R den Radius der Außenfläche des Carborundumzylinders, so gilt für den Wärmestrom die Gleichung

$$\frac{dT}{dr} = \frac{a}{r}$$

---

1) Electrochem. Metall. Ind. II 342 (1908).

worin a eine Konstante darstellt. Integriert man in den Grenzen t und T und löst nach a auf, so ergibt sich:

$$Q = \frac{T-t}{\ln\frac{R}{r}}$$

Die Wärmemenge, die pro Sekunde durch den Carborundumzylinder fließt, ist

$$Q_1 = -2\pi r l k \frac{dT}{dr}$$

$$= 2\pi l k a$$

$$= \frac{2\pi l k (T-t)}{\ln\frac{R}{r}}$$

folglich:
$$\ln\frac{R}{r} = \frac{2\pi l k (T-t)}{Q_1}$$

darin bedeutet k die Wärmeleitfähigkeit, welche im ganzen Carborundumzylinder als konstant angenommen wird. Diese Gleichung sagt aus, daß der Logarithmus des Verhältnisses des Außenradius des Carborundumzylinders zum Innenradius, das ist zum Radius des Heizkerns, bei gleichbleibender Ofenlänge (bzw. Länge des Heizkernes) dem Temperaturunterschied an der Außenfläche des Kerns und des Carborundumzylinders proportional ist. Nun ist t die Temperatur, bei welcher sich Carborundum bildet (rund 1620 Grad, s. S. 54), nicht zu unterschreiten, die Temperatur T ist von Haus aus nicht gegeben, sie soll natürlich möglichst hoch sein, sie darf aber rationellerweise die Zersetzungstemperatur nicht überschreiten, welche bei rund 2200 Grad liegt. Es ergibt sich somit

$$\ln\frac{R}{r} = 1160\,\pi \frac{l k}{Q_1}$$

Da der Radius des Carborundumzylinders im Verhältnis zum Radius des Heizkernes steigt, ist cet. par. das Arbeiten mit Kernen von großem Durchmesser vorteilhafter, weil das erhaltene Carborundumquantum naturgemäß mit dem Quadrat des Radius ansteigt [1]).

Verfügt man über einen Ofen, welcher mit der Spannung E, der Stromintensität I (soweit beide Ziffern, oder wenigstens ihr Produkt, als konstant angesehen werden können) bei einer Kernlänge L und einem Kernradius R zufriedenstellend arbeitet, so lassen sich die entsprechenden Ziffern E', I', R', L' für einen anders dimensionierten Ofen bestimmen, wenn man davon ausgeht, daß die Temperatur auf dem Umfang des Kernzylinders dieselbe sein muß, um ein ähnliches Resultat zu erzielen, d. h. daß die Strombelastung des Kerns in Watt pro Flächeneinheit seiner Heizoberfläche in beiden Öfen dieselbe bleiben soll. Vorausgesetzt ist bei dieser Rechnung, daß der elektrische Widerstand der Kerne beider Öfen derselbe ist, was nur dann zutrifft, wenn man die Korngröße der Kernkohle nicht wesentlich verändert. (In Wirklich-

[1]) Electrochemical Industrie Bd. I. Transactions Amer. Electrochem. Soc II 75

keit wird dieselbe in großen Öfen viel größer bemessen, wie in kleinen, s. S. 57.) Gleiche Wattzahl ist pro Oberflächeneinheit des Kerns gegeben, wenn die Gleichung

$$\frac{E}{2R}\frac{J}{L} = \frac{E'}{2R'}\frac{J'}{L'}$$

erfüllt ist. Bei gleicher Leitfähigkeit der Kernmassen ist ferner

$$\frac{R^2 \pi E}{L\ J} = \frac{R'^2 \pi E'^2}{L'\ J'}$$

Aus diesen zwei Gleichungen kann man die zwei Unbekannten L' und R' berechnen und erhält für dieselben

$$R' = R \sqrt[3]{\frac{J'^2}{J^2}}$$

$$L' = L \frac{E'}{E} \sqrt[3]{\frac{J'}{J}}$$

und, wenn die Betriebsspannungen beider Öfen innerhalb derselben Grenze variiert wird (wie es ja beim Übergange von einer Ofendimension zu einer andern Ofendimension in ein und derselben Anlage der Fall ist — in der Regel auch sonst überhaupt zutrifft), findet man.

$$L_e = L' \sqrt[3]{\frac{J'}{J}}$$

Die so errechnete Länge und Kerndimension eines zu erbauenden Ofens ist infolge der bei der Berechnung vorgenommenen Vernachlässigung nicht besonders zuverlässig, sie gibt aber immerhin einen Anhaltspunkt für den Konstrukteur. Die genauere Begrenzung der Maße kann erst nach einer Kontrolle durch Versuche erfolgen.

Im übrigen ergeben die Berechnungen, daß die Wärmeausnutzung eine um so größere ist, je geringer der Temperaturabfall nach außen ist und daß der Nutzeffekt bei der Carborundumbildung sinkt, während der Radius des Carborundumzylinders wächst.

7. Betriebskosten.

Über die Herstellungskosten des Carborundums in der Fabrik der Exeden Co. bei Thorold (Ontario) sind von B r o c k b a r k folgende Angaben gemacht worden[1])

Herstellungskosten einer Tonne kristallisierten Carborundums im Jahre

	1915	1918
Rohstoff	19,0 $	40,61 $
Kraft (gerechnet 10 KW-Stunden pro kg)	21,82 „	23,94 „
Löhne	10,54 „	34,96 „
Reparaturen usw.	2,70 „	5,49 „
Selbstkosten einer Tonne	54,06 $	105 $

[1]) Z. f. angew. Chem. 1920, II 112. J. Soc. Chem. Ind. 1920.

Man entnimmt dieser Berechnung, dass die Kraftkosten einen hohen, aber nicht den allein ausschlaggebenden Posten ausmachen.

Bei dieser Berechnung ist der Wert des amorphen Carborundums (Feuersand), welcher bei jedem Ofengang in Mengen von ca. 1 Tonne abfällt und zum Preise von 12 £ pro Tonne, als feuerfestes Material sehr gesucht wird, nicht berücksichtigt. Die Kraftkosten betrugen 14 $ pro Jahrespferdekraft.

Im Jahre 1897 kostete das Kilogramm Carborundum noch etwa 2 Mk., also rund 50 Cents. Dieser Preis sank rasch mit Zunahme der Produktion, welche 1897 erst ca. 560 t betragen hatte, aber bei der Carborundum-Co. allein in den Jahren

1900 auf 1 089 t stieg
1905 „ 2 539 t „
1907 „ 3 418 t „

Im Jahre 1908 sank sie allerdings vorübergehend auf 2226 t. Die Gesamtproduktion der Welt ist schwer in zuverlässiger Weise zu ermitteln, sie dürfte zwischen 5—8000 Tons schwanken. 1910 kostete 1 kg Carborundum nur mehr etwa 60 Pfennig (15 Cents), der Wert des amorphen Carborundums ist wesentlich geringer, etwa 20—30 Pfennig.

8. Das Produkt und seine Verarbeitung.

Die Eigenschaften des reinen kristallisierten Carborundums sind bereits auf S. 51 ff. beschrieben worden. Der elektrische Ofen liefert aber das Produkt nicht ohne weiteres in dieser reinen Form, auch nicht als lose Kristalle sondern als dichte Kristallrosen, -drusen usw., welche in Brocken herausgebrochen, oder herausgeschaufelt werden und erst zerkleinert und gereinigt werden, ehe man sie weiter verarbeitet.

Die erste Zerkleinerung erfolgt in Kollergängen, in welchen die Blöcke zertrümmert werden, und in Einzelkristalle zerfallen, zum geringen Teil allerdings auch zu Pulver zermalmt werden und als Staub abfallen. Die letzteren Teile werden sofort durch eine Anzahl von Sieben verschiedener Maschenweite in verschiedene Feinheitsgrade, „Nummern" gesondert. Die Bezeichnung der Sorte erfolgt dann nach der Zahl der Siebmaschen pro linearem Zoll, durch welchen der betreffende Anteil noch durchging.

Die besseren Kristallteile werden vor ihrer weiteren Verarbeitung in langen hölzernen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Waschtrögen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um Eisenoxyd und Tonerde aus ihnen zu entfernen, graphitische Häutchen, mit welchen sie manchmal überzogen sind, lösen sich dabei zum größten Teil ab und lassen sich fortspülen. Der Waschprozeß ist nur dann recht wirksam, wenn er etwa einen oder zwei Tage lang durchgeführt wird. Nach dem Auslaugen mit Schwefelsäure folgt eine Waschung mit Wasser. Man kann den Waschprozeß mit einem Schlammprozeß verbinden, um die Kristalle nach ihrer Größe zu sondern, ehe man sie siebt. Man verkürzt so die Siebung und schont die Siebe, welche durch das harte scharfkantige Material schnell abgenützt werden. Je nach der Zeit, welche die einzelnen Kristallanteile zum Absetzen brauchen, bezeichnet man sie als 1-, 5-, 10-, 30-, und 60-Minutenpulver. Als Siebe verwendet man solche mit 10, 15, 20, 30, 50, 60, 80, 120, 150, 180 und 200 Maschen pro linearen Zoll.

Uber den Reinheitsgrad des Produktes vor und nach dem Waschen gibt folgende Durchschnitts-Analyse Auskunft

	Rohkristalle	Durch Waschen und Ausziehen gereinigte Kristalle
Silizium .	63,5%	69,1%
Kohlenstoff . .	34,0%	30,2%
Eisenoxyd . .	1,5%	0,5%
Tonerde .	0,9%	
Kalziumoxyd .	0,1%	0,1%
Magnesiumoxyd .	0	0
	100%	99,9%

Chemisch reines SiC mußte 70,3% Si und 29,7% C enthalten; die Rohkristalle weisen also einen Reinheitsgrad von ungefahr 90%, das gewaschene Produkt einen solchen von rund 98,3% auf.

Auch das amorphe, gereinigte Produkt enthalt mehr wie 90% Siliziumkarbid, neben größeren Mengen (4—8%) Tonerde und Eisenoxyd. In chemischer Hinsicht kommt es dem kristallisierten Produkt daher hinsichtlich Widerstandsfahigkeit, Warmebestandigkeit usw. nahe und kann deshalb uberall dort an dessen Stelle verwendet werden, wo es besonders auf diese Eigenschaften ankommt, so z. B. zur Herstellung von Kunststeinen, welche man mittels Teer, Leimlosung, Wasserglas oder Ton als Bindemittel aus ihnen formt und zur Auskleidung von heißen Gaskanalen, Gefaßen fur niedrig schmelzende Metalle, zur Ausmauerung von Öfen (z B. der Messinggießereien) verwendet. Mit großem Vorteil benutzt man amorphes Carborundum auch als Zusatz zu den Materialien zur Herstellung feuerfester Steine, vorzugsweise Chamotte, verwendet sie auch bei der Herstellung von Schmelztiegeln usw

Der außerst geringe Warmeausdehnungskoeffizient, welchen Carborundum besitzt, schutzt die daraus hergestellten Gegenstande davor, bei raschen und starken Temperaturanderungen rissig zu werden und bietet daher fur manche Verwendungszwecke besonderen Vorteil

In der Eisenindustrie ware Carborundum zwar auch verwendungsfahig, doch ist seine Anwendung auf diesem Gebiete sehr sparlich geblieben, weil es kaum mit dem billigen Ferrosilizium konkurrieren kann, welches sich in Eisen viel besser auflost, ohne, wie das Carborundum, an die Oberflache zu steigen

Von der elektrischen Leitfahigkeit des Carborundums hat man bei Herstellung von Widerstandskorpern (bes fur die drahtlose Telegraphie) Nutzen zu ziehen gesucht; doch zeigten diese Widerstande wechselnde Leitfahigkeit, weil das Siliziumkarbid durch die periodischen Belastungen eine Umkristallisation erfahrt

Diesen Fehler hat Bolling[1]) dadurch zu beheben gewußt, daß er Siliziumdampf auf vorher geformte Kohlestucke einwirken ließ. Er verfuhr dabei so, daß er die betr Formstucke in ein Gemisch von Koks und Sand einbettet und Erhitzungen uber 1600 Grad aussetzt. Die Formstucke verwandeln sich dann in Korper, welche Siliziumkarbid neben Kohle enthalten. Bei 1600 Grad hergestellte Korper weisen amorphes Geprage auf und

[1]) D R P. 188 008, 183 133, 183 134.

lassen unter dem Mikroskop noch beigemengte Kohleteilchen erkennen. Wenn die Temperatur bei der Herstellung hoher getrieben wird, erhalt man Produkte von mehr metallischem Aussehen und höherem Siliziumgehalt. Nahert man sich dabei der Temperatur von etwa 1900 Grad, so enthalten die Korper soviel, ja eventuell mehr Silizium als dem Siliziumkarbid entspricht

Diese Siliziumkohlenstoffverbindungen (oder feste Losungen) werden als Silundum bezeichnet und von der Prometheus G m b. H in Frankfurt a M hergestellt, sie besitzen eine weit großere Kohasion als ahnliche sonst hergestellte Korper und durften zur Hauptsache aus amorphem Carborundum bestehen.

Verwandte Produkte hat Tone mit weniger Erfolg dadurch bereitet, daß er porose Massen kristallisierten Carborundums in einer Mischung von Sand und Koks erhitzte, um sie durch eindringendes frisches Siliziumkarbid zusammenzubacken Die Festigkeit und die Kohasion wachst dabei aber nur in geringerem Grade, die Inkonstanz des elektrischen Widerstandes wird nicht behoben.

Das Silundum besitzt etwa sechsmal so großen elektrischen Widerstand wie Kohle, ebenfalls negativen, jedoch wesentlich kleineren Temperaturkoeffizienten. Bei 1000 Grad leitet Silundum etwa eineinhalbmal bis zweimal so gut wie bei Zimmertemperatur, es vertragt Temperaturen von 1600 Grad durch lange Zeit, durch kurzere Zeit auch Überhitzungen auf 1700 und eignet sich deshalb als Material fur Heizwiderstande usw

Ähnlichen Zwecken dient das von Gebr Siemens & Co. in den Handel gebrachte Silit, das dadurch gewonnen wird, daß man Formstucke aus gepulvertem Siliziumkarbid mit Silizium und Glyzerin herstellt und einer hohen Temperatur aussetzt

In diesem Zusammenhange mag nochmals auf das Siloxicon hingewiesen werden, dessen Entstehung im elektrischen Ofen als Nebenprodukt bzw. Abfall bereits S 51 u 53 erwahnt wurde, und das ein silizium-, kohlenstoff- und sauerstoffhaltiges Produkt darstellt. Ob es als chemisches Individuum anzusprechen ist, oder als ein Gemisch von unvollkommen reduziertem Quarz (SiO) mit Kohlenstoff das wechselnde Mengen Siliziumkarbid oder dgl in enthalt, steht noch dahin Seine ungefahre Zusammensetzung wird durch die Formel Si_2C_2O wiedergegeben Obwohl Acheson auf seine Herstellung eigene Patente [1]) genommen hat, wird es niemals als Hauptprodukt, sondern nur als eher unerwunschtes Nebenprodukt hergestellt, welches etwa dieselben Anwendungen wie amorphes Carborundum findet, das etwas teurer ist. Auch zur Herstellung von elektrischen Widerstanden ist es verwendet worden, die meist mit Bindemitteln wie Kaolin oder Ton und Zusatzen von Graphit, Karbiden usw. geformt und gepreßt wurden, ferner sind feuerfeste Steine, Tiegel und andere Gegenstande daraus hergestellt worden. Mit Wasser angefeuchtet, geformt und gebrannt bildet es zusammenhangende Massen

Tone preßt nach dem U S. A.-Patent 709 808 den „white stuff" mit unverandertem Ausgangsmaterial (außere Ofenschicht) zu Ziegeln und erhitzt sie im elektrischen Ofen. Er gewinnt sehr widerstandsfahige Steine von

---

[1]) U S A-Pat 722 792, D R P 160 101 Zu erwahnen ist hier auch das D R P. 286 990 der A. E G zur Herstellung faserformigen Siliziumoxykarbides.

großer Porosität, die für Auskleidungen verwendbar sein sollen und viel geringeres spez. Gewicht besitzen wie Steine, die man aus fertigem Carborundum herstellen würde.

Wesentlich wichtiger als die bisher besprochenen Anwendungen amorpher oder schlecht kristalisierter, poröser Produkte, ist die Verwertung des gut kristallisierten Carborundums als Schleifmaterial, zur Herstellung von Schleifrädern, Platten, Stäben, Feilen usw., deren Eigenschaften sich durch Beimengung anderer Schleifmittel, wie Korund, geschmolzene Tonerde (Alundum, Elektrit, Diamantin usw.) in allen Feinheitsgraden abstufen lassen. Zu ihrer Bearbeitung verwendet man nötigenfalls mißfarbige Diamanten.

Die Carborundum-Co. hat, um dem konservativen Sinne, welcher an dem von alters her Geübten hartnäckig festhält, von vornherein entgegenzutreten, gleich selbst die Herstellung von Schleifscheiben und anderen fertigen Schleifwaren aufgenommen und hat diese Produkte dank ihrer Überlegenheit für Schleifzwecke mit großem Erfolge eingeführt. Die Herstellung dieser Gegenstände erfolgt nach denselben Methoden, wie die Fabrikation von Schmirgelscheiben. Man mischt Körner bestimmter Größe mit Kaolin und Feldspat, formt sie in Eisenkapseln unter hydraulischem Druck und brennt sie in Öfen, welche nach Art der Porzellanbrennöfen gebaut sind.

Das feinere Pulver wird auf Papier oder Leinwand gestrichen oder direkt in Pulverform als Schleifpulver in den Handel gebracht und verwendet.

Carborundumwaren dienen zum Schleifen und Schneiden von Granit, Marmor usw., zur Bearbeitung von Metallen, in der Papierfabrikation, zur Herstellung von Holzschliff, zum Schutze gegen Abnutzung (z. B. werden Zementstufen-Kanten usw. durch Zusatz von Carborundum an vielbegangenen Treppen gehärtet) usw. Seine Verwendung hat viele Ersparnisse an Zeit und aufgewendeter Kraft gebracht, die Schleifscheiben nutzen sich langsamer ab und so ist es für viele Zwecke geradezu unentbehrlich geworden.

B. Künstlicher Korund.

An dieser Stelle ist wohl auch ein andres Schleifmittel kurz zu besprechen, welches gleichfalls auf elektrischem Wege hergestellt wird, wenn seine Darstellung, streng genommen, auch nicht in den Rahmen der technischen Elektrochemie fällt, weil sie lediglich in einem elektrischen Schmelzprozeß ohne chemischen Umsatz besteht: die Herstellung künstlichen Schmirgels, welcher nichts andres als geschmolzene, beim Erkalten kristallisierte Tonerde von größerem oder geringerem Reinheitsgrade vorstellt.

Die ersten Versuche, künstlichen Korund (Rubine) zu erhalten, dürften von Fremy und Feil herrühren, welche Kieselsäure und Bleialuminat zu diesem Zwecke im Schmelzfluß in Reaktion brachten[1]. Auf aluminothermischem Wege erhielt Goldschmidt[2]) später größere Mengen künstlichen (oft durch Chromoxydbeimengung rötlich gefärbten) Korunds und nannte dieses für Schleifzwecke äußerst verwendfähige Produkt Korundin oder Korubin.

---

[1]) Comptes rendus LXXXV, 1029 (1877).
[2]) D. R. P. 96 317, Dollner D. R. P. 97 408.

In bedeutenden Mengen wurde dann künstlicher Korund durch elektrische Schmelzung fabrikmäßig hergestellt und diese Gewinnungsart ist die einzige, welche technische Bedeutung bewahrt hat. Die Produkte werden von den verschiedenen Fabriken mit verschiedenen Phantasienamen bezeichnet, wie A l u n d u m, E l e k t r i t, A l o x i t e, E l e k t r o r u b i n usw.

Der Hauptvorteil des künstlichen Korunds vor dem natürlichen Schmirgel besteht darin, daß er völlig wasserfrei ist, während natürlicher Schmirgel immer einen Teil der Tonerde als Hydrat (neben größeren Mengen Eisenoxyd) enthält, daß er reiner ist und deshalb höheren und gleichmäßigeren Härtegrad, größere Wärmebeständigkeit usw. aufweist.

Künstlicher Korund dürfte zuerst von der N o r t o n - C o. in Niagara-Falls fabrikmäßig hergestellt worden sein. Die Fabrikation wurde im Jahre 1901 in rotierenden Öfen vom Typus des H o r r y-Ofens (siehe Kapitel Kalziumkarbid) aufgenommen, diese Öfen eigneten sich aber nicht gut für den angestrebten Zweck, sie wurden zuerst durch eine Konstruktion von Ch, J a c o b s [1]) ersetzt, in welcher gemäß beistehender Abbildung 82 der elektrische Lichtbogen zwischen horizontal eingeführten Eektroden 10 in einer viereckigen, auf vier Füßen ruhenden, nach oben sich verjüngenden Kammer erzeugt wird, die aus Blech geformt mit Kalk oder feuerfesten Steinen gefüttert, mit Kanälen oder Kühlrohren ausgerüstet und innen mit Kohleziegel ausgelegt ist.

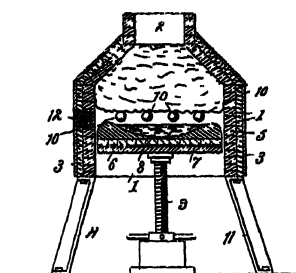



Abb 82

Als Ausgangsmaterial dient eine reine Bauxitsorte, welche am Fundorte durch einen Schlemmprozeß von anhaftendem Lehm, Sand und Phosphatschlamm befreit worden ist. Sie wird in Trockentrommeln mittels Wassergas kalziniert, welches man dem Trockengut entgegenleitet und in Kontakt mit demselben verbrennt.

Das so vorbereitete Material wird bei *2* dem Ofen aufgegeben und durch den elektrischen Lichtbogen niedergeschmolzen, der reduzierende Einfluß der Kohleelektroden ist ganz gering. Während das Material schmilzt, wird der Herdboden *2* langsam gesenkt, dabei kühlt sich die Schmelze allmählich ab und erstarrt in kristallinischer Form. Es kann während des Prozesses mittels einer von der Seite eingeführten Stange gerührt werden.

Die gebildeten Gase entweichen durch die Öffnung *2* im verjüngten Dom, durch welche frisches Material periodisch eingetragen wird.

Der jetzt in der N o r t o n - C o. in Betrieb stehende Ofen ist von H i g g i n s [2]) konstruiert worden und hat den von den Seiten unabhängigen Boden der wieder aus einer gußeisernen, mit Kohleziegeln bedeckten Platte besteht, von J a c o b s übernommen. Die Kühlung der kegelstumpfförmig gehaltenen Seitenwände *16* (Abb 83) wird aber durch Berieselung mit frei aus dem Rohrkranz herabfließendem Wasser bewirkt. Die Elektroden *10*, *11* sind vertikal von

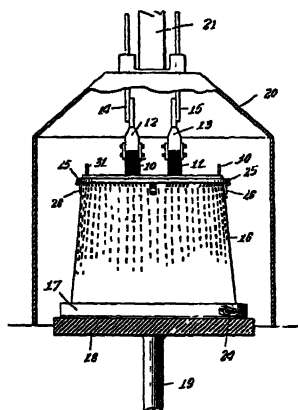
[1]) U S. A Pat. 659 926 übertragen auf die General Electro Chemical Co. New Jersey Brit Pat 16529 ex 1900

[2]) U. S. A. Pat. 775 654.

oben eingeführt, die Gase entweichen durch *21*. Der Mantel *16* ist unten in eine auf dem Umfang des Bodenbleches angebrachte Rinne *17* mit Spielraum eingepaßt, das herabfließende Kühlwasser sammelt sich in dieser Rinne außerhalb des Mantels und fließt durch *29* ab.

Der Ofen wird mit 110 Volt Wechselstrom betrieben und mit 2500 Ampere belastet. Das Material schmilzt im Lichtbogen ruhig zusammen und wird im Maße des fortschreitenden Schmelzens durch die Beschickungsöffnung mit frischem Material ergänzt. An der Innenseite des von außen durch Wasser gekühlten Mantels setzt sich eine Schicht ungeschmolzenen Beschickungsmateriales an und bildet das schützende Ofenfutter.

Abb 83.

Man setzt den Schmelzprozeß unter Eintragung neuen Materials fort bis der Ofen gefüllt ist. Ist dies erreicht, so wird der Strom abgestellt, man zieht die Elektroden heraus und wartet bis die Charge soweit erkaltet ist, daß man den Mantel unter Zurücklassung eines festen Blockes an den Tragringen *30* hochheben kann. Der erschmolzene Block liegt dann frei auf dem Boden *18*, welcher meistens auf ein Fahrgestell montiert ist und weggefahren werden kann. Der erkaltete Block ist außen noch von ungeschmolzenen, bzw. bloß gesinterten Tonerdekrusten bedeckt (welche das Abheben des Mantels sehr erleichtern), er wird nach dem Erkalten vom Boden abgehoben (oder gestürzt), von den Krusten befreit und zerschlagen.

Der Boden wird an seine Stelle zurückgerollt und dient für eine neue Operation, der zerschlagene Block gelangt in ein Brechwerk Er enthält in seinem Innern schöne wohlausgebildete Drusen langer, meist schönglanzender Kristallnadeln, welche, je nach der Natur der Beimengungen rotbraun, blaugrün, blau usw gefärbt sind, manchmal nahezu weiß bleiben und oft schimmernde Anlauffarben aufweisen

Das gefärbte Produkt enthält 92—95% Al_2O_3 neben 8—5% Verunreinigungen, kleine Mengen Eisen-Silizium-Titanlegierungen finden sich oft eingesprengt vor, am Methan, welches sich gelegentlich beim Behandeln mit Wasser entwickelt, kann man meistens einen Gehalt an Aluminiumkarbid nachweisen (cf H a b e r [1]), doch bleibt diese Reduktion zu Karbid (welche unter Angriff der Elektrodenkohle erfolgt) nur ganz geringfügig.

Der Wert des Produktes liegt in seiner großen Härte, welche zwischen der des Korunds und des Diamants liegt und das Material befähigt, Saphir und Rubin zu ritzen Es wird deshalb ähnlich wie Carborundum zu verschiedenen Schleifmaterialien, wie. Schleifscheiben, Schleifräder, Schleifpulver, Schmirgelpapier usw. verarbeitet. Sein hoher Schmelzpunkt (ca 2000°), seine geringe Wärmeleitung und seine chemische Widerstandskraft läßt es auch für die Herstellung feuerfester Ziegel für Auskleidung von Öfen usw. sehr geeignet erscheinen, da es Temperaturen von 1800 Grad gut widersteht; doch erschwert sein etwas hoher Preis (14—18 cts. pro kg) seine Verwendung.

[1]) Z. f. Elektrochem. IX 381 (1903)

Das reinere ungefärbte Produkt weist einen Gehalt an Al_2O_3 bis zu etwa 99% auf, es schmilzt noch um 50 Grade höher und hat einen noch geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten (0,0000059 bis 0,0000085). Die Wärmeleitfähigkeit ist 1,6 mal größer wie die des Porzellans, es isoliert die Elektrizität in der Hitze besser als dieses und ist für die Herstellung von Isolatoren und von Laboratoriumsgeräten sehr geeignet.

Die Kühlung des Mantels von außen, welche bei Öfen befriedigt, die mit zwei Elektroden ausgerüstet sind und mit 2500 Ampere belastet werden, scheint bei größeren Ofentypen unzureichend zu sein; deshalb hat Higgins bei Verwendung einer größeren Anzahl von Elektroden vorgeschlagen[1]), die Kühlung gemäß Abb. 84 auch durch einen Einsatz *12* von innen zu bewirken. Dieser Einsatz hat rechteckigen Querschnitt, läuft aber nach unten konisch zusammen und wird durch den Rohrkranz *13* aus, mit Wasser berieselt, welches sich durch Rohr *15* mit dem durch Rohr *8* kommenden Kühlwasser des Mantels vereinigt und mit demselben gemeinsam abfließt. Die Abpassung des Mantels *4*, am Rande der Bodenplatte *2*, unter Aussparung der Sammelrinne *3*, für das Kühlwasser, entspricht der früheren Anordnung. Der Einsatz wird mit dem Mantel zugleich, nach durchgeführter Schmelzung der Charge, abgehoben.

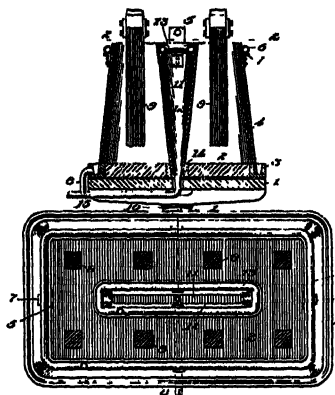



Abb. 84.

Zwei in den letzten Jahren in den Pyrenäen errichtete große Werke (Compagnie Française de l'Aloxite, Werke Sarrancolin und Mercure) verwenden Öfen, deren Konstruktion von der ursprünglichen Higgins' nur wenig verschieden ist. Das erste dieser Werke hat 7 Öfen à 500 Kilowatt aufgestellt, welche mit bloß zwei Elektroden ausgerüstet sind, das zweite verwendet 5500 Kilowatt in Öfen mit 4 Elektroden, es bringt sein Produkt unter dem Namen „Borokarbon" in den Handel.

In Deutschland stellt die Firma Meyer & Schmidt schon seit längerer Zeit ein Produkt her, welches sie unter dem Namen „Elektrorubin" verkauft, die Oesterr. Länderbank stellte in Böhmen ein Produkt „Elektrit" her usw.

Die leichte Beschaffung von Bauxit und billige Kraft bilden die wesentlichen Voraussetzungen für die rationelle Fabrikation, welche sich denn vorzugsweise an nicht zu teure Wasserkräfte angesiedelt hat. Die Kosten der Herstellung werden pro 1 Tonne von 2000 lbs, wie folgt angegeben[2]).

Rohstoff	45,65 $
Elektroden	10,82 „
Kraft	7,79 „
Löhne	19,73 „
Reparaturen	6,47 „
	90,56 $

---

[1]) U. S. A.-Pat. 850611.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 28. Febr. 1920.

Die Ofenleistung wird von H i l l e r auf Grund der Angaben von H a b e r, zu 2,86 Tonnen pro Pferdekraftjahr berechnet, H a b e r teilte nämlich l. c. mit, daß die Produktion der N o r t o n - C o. 4—4,5 Tonnen im Tag betrug, während die Anlage nach R i c h a r d s [1]) mit 500 Kilowatt installiert war. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung angestellt worden, daß die Kraft ununterbrochen, Tag und Nacht voll ausgenutzt wird, die bei dem diskontinuierlichen Betrieb, gar zur Zeit, da die Anlage nur zwei Öfen in Betrieb hatte, gewiß nicht zutraf. Die Leistung von 2,86 Tonnen pro H.P-Jahr stellt also nur eine untere Grenze vor, welche in Wirklichkeit ubertroffen wird, in Wirklichkeit dürfte man mit einer Produktion von 5—6 Tonnen pro verbrauchtes H.P-Jahr rechnen konnen.

Die Weltproduktion, welche 1907 rund 3000 Tonnen erreichte, dürfte 1920 auf 20 000 Tonnen gestiegen sein, die Leistungsfahigkeit der installierten Werke durfte 30 000 Tonnen ubersteigen.

Zur Reinigung oder zur Veranderung der Eigenschaften des Produktes wird Kohle oder Soda bei der Schmelzung zugefugt. So will H u t c h i n s [2]), dem Rohmaterial soviel Kohle beimengen, daß die Verunreinigungen zu Metall reduziert werden, ohne daß eine Reduktion des Al_2O_3 eintrate Nach Auslesen des abgeschiedenen Metalls aus dem erkalteten und zerschlagenen Schmelzprodukt soll nochmals mit geringer Menge Kohle geschmolzen werden.

Die N o r t o n - C o [3]) will hingegen einen so großen Kohleuberschuß verwenden, daß eine wesentliche Reduktion Platz greift. Das Reduktionsprodukt wird von dem geschmolzenen Einsatz getrennt und die Schmelzung unter Zusatz festen Oxydationsmittels nochmals durchgefuhrt.

Um die Eigenschaften des Alundums so zu verändern, daß es auch zum Polieren von Metallen geeignet sei, fur welchen Zweck es ein zwar hartes, in der Struktur aber schwaches Korn besitzen soll, verfahrt die N o r t o n - C o.[4]) so, daß sie die Schmelzung unter Zusatz verhaltnismaßig kleiner Mengen von Soda vornimmt. Beispielsweise wird einem im Drehofen in ublicher Weise kalzinierten Bauxit mit

SiO_2 . . .	4 %
Fe_2O_3 . . .	7 %
TiO_2	3,5 %
H_2O	0,5 %

soviel kalzinierte Soda zugesetzt, daß der Zusatz, auf Na_2O berechnet, 2,3% betragt, und die Mischung wird elektrisch niedergeschmolzen. Das Produkt ist dunkelgrau bis schwarz gefarbt, es hat kein so festes und zahes Korn. Unreinem Bauxit setzt man noch Kohle beim Schmelzen zu.

---

[1]) Electrochem Met. Ind I 15 (1902) Trans. Amer. Chem Soc II 55

[2]) Brit Pat 150 116 (1920) ubertragen auf C a r b o r u n d u m Co, Manchester.

[3]) Norw Pat 31322.

[4]) D R P 371 677 382 584

Kapitel II.

Graphit.

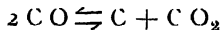
1. Bildungsweise.

Wie Seite 64 beschrieben wurde, umgibt sich der Heizkern des Carborundum-Ofens mit Kristallen, welche die Form der hexagonalen Carborundumblättchen besitzen, aber aus Graphit bestehen. Diese Beobachtung ist Acheson nicht entgangen, sie führte ihn auf die Vermutung, daß bei dieser Art von Pseudomorphose eine Umwandlung von Kohle über intermediär gebildetes Karbid in Graphit stattgefunden habe, bei welcher die Graphitteile die charakteristische Kristallform des Siliziumkarbids festgehalten habe. Seine Vermutung erwies sich als richtig, fortgesetzte Versuche eröffneten ihm eine neue Möglichkeit Kohle auf fabrikatorische Weise in Graphit umzuwandeln und bald erbrachte er den Beweis dafür, daß dies auf diesem Wege tatsächlich in technischem Maßstabe gelingt, und auch mit wirtschaftlichem Nutzen möglich ist.

Daß sich im Laboratorium alle Arten Kohlenstoff durch genügend langes und hohes Erhitzen in Graphit — der wohl bei allen Temperaturen, beständigsten Modifikation des Kohlenstoffs — überführen lassen, ist lange vor Acheson schon durch Despretz, Berthelot und besonders durch Moissan festgestellt worden. Auch aus vielen kohlenstoffhaltigen Gasen scheidet sich der Kohlenstoff bei ihrer Zersetzung in seiner graphitischen Modifikation ab. So entsteht Graphit insbesondere

Bei der Zersetzung von Azetylengas durch Überleiten über Kupferpulver bei 4—500 Grad (ohne Kupfer, der als Katalysator wirkt, scheidet sich erst bei etwa 800 Grad Kohlenstoff als Ruß ab), nach Erdmann und Koethner[1])

Bei der Spaltung von Kohlenoxyd, welche bei etwa 400 Grad durch Eisen oder Eisenoxyd katalytisch beeinflußt wird, scheidet sich Kohlenstoff bei Einstellung des Gleichgewichtes nach

$$2\,CO \rightleftharpoons C + CO_2$$

auch als Graphit ab. (Dasselbe Gleichgewicht kann hergestellt werden, wenn man von Graphit und Kohlensäure ausgeht, die Reaktionsgleichung also von rechts nach links laufen läßt.)

Durch Funkenentladungen in flüchtigen, kohlenstoffhaltigen Verbindungen, bei der pyrogenen Zersetzung derselben usw., wird Kohlenstoff zum Teile als Graphit abgeschieden (z. B. in den Retorten der Gasfabriken).

Besonders glatt scheidet sich Graphit aus derartigen Gasen (z. B. Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff), aber an erhitzten Flächen ab — eine Erscheinung, welche man z. B. seinerzeit in der Glühlampenindustrie — beim sog. „Karbonisieren" bez. „Metallisieren" der Kohlefaden zum Egalisieren der Fäden unter gleichzeitiger Erhöhung ihrer Resistenz verwertet hat.

Aus Legierungen, bzw. Lösungen, scheidet sich Kohlenstoff beim Erkalten der Schmelze als Graphit ab.

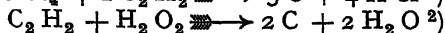
---

[1]) Z. f. anorg. Chemie XVIII. 48.

Durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens wird die Kohle verflüchtigt und setzt sich an kälteren Stellen zum Teile in graphitischer Form ab (ob hier Sublimation oder Zerstäubung vorliegt, ist im Einzelfalle nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden).

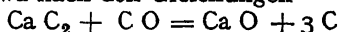
Diese Reaktionen und Bildungsarten hatten bloß wissenschaftliches Interesse, zur technischen Gewinnung von Graphit hat man aber auch gewisse Gasreaktionen, wie

$$CCl_4 + 2\,C_2H_2 \longrightarrow 5\,C + 4\,HCl$$ [1])

$$C_2H_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2\,C + 2\,H_2O$$ [2])

heranzuziehen gesucht, doch haben alle diese, auf Gaszersetzungen beruhenden Reaktionen, welche sich wohl zur Herstellung von Ruß verwenden lassen, für die Graphitbereitung bisher keine Bedeutung erlangt; da dieselbe durch die Achesonsche Karbidzersetzung viel glatter und effektiver vor sich geht.

Die Zersetzung von Karbiden kann allerdings auf verschiedene Weise und auch ohne elektrische Erhitzung durchgeführt werden. So haben Frank und Caro z. B. vorgeschlagen, reinen Graphit durch unvollständige Verbrennung von Kalziumkarbid bei höherer Temperatur (200—250°), oder erhöhtem Druck, etwa nach den Gleichungen:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3\,C$$

$$2\,CaC_2 + 3\,CO_2 \longrightarrow 4\,C + CaCO_3$$

herzustellen. Die hohe Temperatur, welche bei der Verbrennung des Kalziums aus dem Kalziumkarbid entwickelt wird, soll dazu hinreichen, den Kohlenstoff des Karbids dabei in Graphit überzuführen[3]) Auf diesem Wege würde man bestenfalls losen, ungeformten Graphit herstellen können, aber auch hierzu scheint er nicht praktisch zu sein.

Aber alle diese, zum Teil interessanten Vorschläge, von denen der eine oder andre möglicherweise einige Zukunft hat, sind bis heute technisch bedeutungslos geblieben und allein die von Acheson angewandte katalytische Methode hat durchgreifenden Erfolg aufzuweisen gehabt.

Graphitarten und amorphe Kohle.

Wiewohl Graphit in seinen Eigenschaften deutlich von anderen Kohlenstoffarten verschieden ist und Vorzüge vor denselben aufweist, welche wertvoll sind und seine Fabrikation motivieren, wiewohl sich seine Verbrennungswärme von der des Diamants und noch mehr von der amorpher Kohlesorten unterscheidet[4]), ist es bemerkenswert, daß doch zwischen ihm

---

[1]) Sandmann, Z. f. angew. Chem. XXV, 543 (1902).

[2]) D. R. P. 96427.

[3]) Frank, D. R. P. 112416, 174840.

[4]) Nach Berthelot (Comptes rendus CVIII, 1144) betragen die Verbrennungswärmen von

Graphit	7,89 kg Kalorien pro 1 g	
Diamant	7,86 „	„
Amorphe Kohle	8,14 „	„

Nach neueren Messungen von Roth (Z. f. Elektrochem. XXI. 1. Ber. XLVI, 89), welcher glaubte, zwei Arten von Graphit unterscheiden zu können, hingegen:

Graphit α	7,83 — 7,84
Graphit β	7,856
Diamant	7,869 ± 3
Amorpher Kohlenst.	7,895 — 8,060

und amorpher Kohle durchaus kein so durchgreifender Gegensatz besteht, wie zwischen Graphit und Diamant, oder wie etwa zwischen allotropen Modifikationen andrer Elemente.

Als kennzeichnend für Graphit wird das graue, metallisch glänzende Aussehen, eine gewisse Weichheit und Biegsamkeit[1]) zusammenhangender, grauer Strich, muscheliger Bruch, schlüpfriges kaltes Anfühlen, größere elektrische Leitfähigkeit usw. angesehen, und er unterscheidet sich in dieser Hinsicht von gewissen tiefschwarzen, matten Kohlensorten, wie Zuckerkohle, Ruß, harten, spröden Retortenkohlen (die freilich oft graphithaltig sind), im Aussehen recht deutlich Diese geläufigen Merkmale erfassen aber nur gewisse Extreme.

Auffallend ist es auch, daß sich nur wenige Konstanten scharfer angeben lassen, und daß der zufällige Spielraum ihrer Werte ungewöhnlich groß ist. So wird die Härte von 0,5—2 angegeben, die Dichte schwankt zwischen 1,8 und 2,35, und erst durch Behandlung mit energischen Reinigungsmitteln, welche auf Graphit selbst chemisch einwirken, wie schmelzende Alkalien und Pressung bis 500 kg pro qcm konnten Le Chatelier und Wologdine alle Graphite auf das spec. Gew. 2,255 bringen Streintz[2]) beobachtete aber bei einem, aus Graphitpulver gepreßtem Stab, das spec. Gew 3

Die Leitfähigkeit verschiedener, natürlicher Graphitsorten schwankt zwischen den Werten 0,054 bis 0,385 10^4, die Leitfähigkeit der bestleitenden Proben kommt also ungefähr einem Drittel der Leitfähigkeit des Quecksilbers gleich Allerdings hängt die Leitfähigkeit in hohem Maße vom Reinheitsgrade einer Substanz ab, und so sind die großen Differenzen der Meßergebnisse gerade dieser Eigenschaft nicht so befremdend Die Leitfähigkeit des viel reineren, aber doch niemals ganz chemisch reinen künstlichen Graphits schwankt auch zwischen zwei Grenzwerten, etwa 0,125 bis 0,09 10^4 Der künstliche Graphit leitet also den Strom viel besser, als die meisten andern Kohlearten und dies bildet, neben seiner höheren chemischen Resistenz einen seiner wichtigsten und technisch wertvollen Unterschiede Die Widerstandskraft gegen chemische Einflüsse drückt sich beispielsweise in der viel höheren Entzündungstemperatur aus, Moissan[3]) stellte für dieselbe in reinem Sauerstoff die Temperaturen

bei	Diamant	Künstl Graphit	Holzkohle
für die Entflammung	800—850	690	345
für die reichliche CO_2-Entwicklung . . .	790	600	—
für die beginnende CO_2-Entwicklung . . .	720	570	200

fest. Die Leichtigkeit, mit welcher Kohlenstoff mit Sauerstoff (welcher ja einen Gradmesser der Reaktionsfähigkeit für Kohlenstoffarten bildet), in

[1]) Nach Threlfall (Trans Chem Soc. XCIII, 1333) fließt Graphit unter sehr starkem Drucke wie eine Flüssigkeit.

[2]) Ann d Physik (4) III, 1 (1900)

[3]) Comptes rendus CXXXV 921 (1902).

Wechselwirkung tritt, ist beim Graphit wesentlich geringer, wie bei der Holzkohle und nicht sehr viel größer als beim Diamanten.

Trotzdem sind alle diese, bisher aufgeführten Kennzeichen nur solche des Grades, nicht der Art, und nach neueren Untersuchungen scheint ein eigentlicher Artunterschied auch gar nicht zu bestehen. Die Gitterstruktur ist dieselbe und nach Kohlschütter und Haenni[1]), existiert zwischen Graphit und amorphem Kohlenstoff kein anderer Unterschied als der, der Ausbildungsform: Graphit ist nur eine besondere disperse Form des schwarzen Kohlenstoffs.

Dennoch gibt es eine chemische Reaktion, welche seit Berthelot[2]) allgemein als sicheres chemisches Unterscheidungsmerkmal des Graphits von anderen Kohlenstofformen angesehen wird: es ist dies, die zuerst von Brodie[3]) konstatierte Fähigkeit, beim Anrühren mit der 3—5fachen Menge Kaliumchlorat und Salpetersäure zu einem Brei, nach längerem Stehen bei 60 Grad und 4—6 maliger Wiederholung dieses Prozesses, unlösliche, gelbe Substanzen, sogenannte „Graphitsäure" zu liefern.[4]) (Amorphe Kohlen bilden dabei braune, humusartige, lösliche Produkte.) Aber die Oxydierbarkeit zu Graphitsäure ist bei verschiedenen Graphiten gradweise recht verschieden und außerdem variieren die Graphitsäuren nach Aussehen und Zusammensetzung weit voneinander. Eine zuverlässige Formel konnte für Graphitsäure nicht aufgestellt werden (wenn man auch Benzolhexakarbonsäure $C_6(COOH)_6$ in ihr vermutet hat), denn es sind fast ebensoviele Zusammensetzungen für sie angegeben worden, als sich Forscher mit ihr beschäftigt haben. Man weiß nur, daß sie eine gelbliche bis schmutzig-grüne Substanz vorstellt (letzere wurde auch als „Graphitoxyd" bezeichnet), welche Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, deren Mengenverhältnisse, der Reihe nach etwa 39—45%, 1,9—2,15% und 52—59% betragen. Immerhin stellt diese Reaktion eine spezifische, für den Graphit allein charakteristische stoffliche Veränderung vor, deren Auftreten allgemein für die graphitische Natur als entscheidend angesehen wird, während eine andre, von Luzi beschriebene Eigentümlichkeit mancher Graphitsorten: mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, eigentümlich aufzuschwellen und ganz lockere, feinverteilte Form anzunehmen, die ein Unterscheidungsmerkmal zwischen „Graphiten", welche diese Erscheinung zeigen und „Graphititen" bei welchen eine derartige Veränderung ausbleibt, bilden sollte, mineralogisch und chemisch als abgetan gilt, aber tatsächlich doch auch gewisse feinere Differenzen zu erkennen gibt.

Ist es daher schwierig, deutlich greifbare Unterscheidungsmerkmale des Graphits von andern dunklen Kohlenstoffarten zu geben, so kann es nicht befremden, daß eine scharfe Unterscheidung einzelner Graphitsorten untereinander und des künstlichen vom natürlichen Graphit kaum möglich

---

[1]) Z. f. anorgan. Chemie CV, 121.

[2]) Ann. chim. phys. (4) XIX, 392 (1870).

[3]) Lieb. Ann. CXIV, 6 (1860).

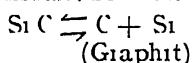
[4]) Die Salpetersäure selbst ist für den Oxydationsprozeß ohne Belang, da sie bei so niederer Temperatur weder allein, noch mit Schwefelsäure Graphitsäure liefert, sie dient bloß dazu das Eindringen des Chlorates zu befördern und den Graphit aufzulockern (ähnlich wie bei der Luzischen Reaktion). Erst bei 300⁰ erfolgt deutlicher Angriff.

ist. Nach Donath[1]) soll die Abwesenheit von Stickstoff (der bisher noch in jedem natürlichen Graphit gefunden wurde), charakteristisch sein für den künstlichen Graphit[2]). Für natürlichen Graphit die Braunfärbung von Phenylendiaminlösung.

Achesons künstlicher Graphit.

Einen besonderen Vorzug des künstlichen, im elektrischen Ofen hergestellten Graphites, bildet nicht allein sein relativ sehr hoher Reinheitsgrad (der sich durch chemische Reinigung und Anwendung des Flotations-Verfahrens aus guten natürlichen Graphiten auch erreichen läßt), sondern die Möglichkeit, größere, mechanisch feste Formkörper, die sich bearbeiten lassen usw. aus Graphit allein, ohne jedes Bindemittel liefern zu können. Denn ebenso wie der Graphit, welcher aus Carborundumkristallen entsteht, die Form der letzteren bewahrt, liefert das Verfahren Achesons, welches eben darauf beruht, Graphit aus intermediär gebildetem Karbid durch Zersetzung infolge Temperatursteigerung (und Entfernung des Metallradikals durch Verdampfung), zu gewinnen, den Graphit ohne Formveränderung des dabei verwendeten Kohlekörpers Stellt man also Formkörper aus Kohle und geeigneten Bindemitteln unter Druck her, und graphitiert dieselben im elektrischen Ofen, so haben die erhaltenen Gegenstände die Form der Rohkörper bewahrt, während ihr Kohlenstoff in Graphit verwandelt, und die Zusätze verflüchtigt worden sind

Die ersten Beobachtungen ließen vermuten, daß man zur Gewinnung künstlichen Graphits erst ein Karbid, z. B. Siliziumkarbid herstellen und einer Temperatur aussetzen müsse, bei welcher das Gleichgewicht

$$SiC \rightleftarrows \underset{\text{(Graphit)}}{C} + Si$$

nach rechts verschoben wird Dies erfolgt, wie später ermittelt wurde (s S 53), erst bei Temperaturen über 2200 Grad Die Wahrnehmung, die man indessen bald machte, daß auch der Heizkern im Carborundumofen regelmäßig nach der Erhitzung zum großen Teil graphitiert war, ließ erkennen, daß die Mischung durchaus nicht so viel Metall zu enthalten braucht, als zur Überführung des ganzen Kohlenstoffs in Karbid nötig ist, sondern, daß eine relativ geringe Menge einer Metallverbindung (im Heizkerne war es der Aschengehalt des Koks) hinreicht, um eine große Menge Kohle in Graphit zu verwandeln. Eine gewisse Minimalmenge an karbidbildenden Metallverbindungen ist allerdings erforderlich. Dies erkannte man daran, daß ein einmal gebrauchter und zum Teile graphitierter Kern, aus welchem sich die Verunreinigungen verflüchtigt hatten bei mehrmaliger Verwendung, also bei wiederholter Erhitzung seinen Graphitgehalt nicht mehr vermehrt, daran, daß sehr aschenarme Holzkohle äußerst unvollständig, oder praktisch gar nicht in Graphit umzuwandeln war u a m

Wenn sich auch nach Moissan (l c) alle Kohlenstoffarten durch genügend langes und starkes Erhitzen in Graphit umwandeln lassen, geht diese Umwandlung ohne Zuhilfenahme eines Katalysators in der Mehrzahl der Fälle praktisch viel zu langsam vor sich und Achesons Verdienst

[1]) Der Graphit (Leipzig und Wien 1901)

[2]) Künstlicher Graphit enthält auch weder Wasserstoff noch Schwefel, welche in natürlichem Graphit fast immer auftreten

ist es eben, klar erkannt zu haben, daß intermediar gebildete Karbide, Katalysatoren von solcher Wirksamkeit abgeben, daß sie die bisher so schwierige, langsame und unvollstandige Umwandlung in Graphit in verhältnismäßig kurzer Zeit und vollstandig bewerkstelligen ließen.

Der Acheson-Prozeß, bei welchem eine Umwandlung durch die Gegenwart eines Stoffes beschleunigt wird, dessen Menge zu dem des reagierenden Stoffes in keinem stochiometrischen Verhältnis steht, der im Endprodukt nicht enthalten ist, ist fraglos als ein katalytischer anzusprechen

Nicht jede Kohlenart und nicht jede karbidbildende Verbindung ist aber fur die Durchfuhrung dieser Umwandlung technisch verwendbar. Wenn auch Borchers, Mogenburg und Weckbecker[1]) dargetan haben, daß sehr viele verschiedene Metalloxyde (welche während des Prozesses wohl intermediar zu Metall reduziert werden) die Graphitbildung befordern, so tun sie dies in sehr verschiedenem Grade, und die Mengen, welche man zusetzen muß, um die Umwandlung hervorzurufen, sind sehr verschieden und abhangig von der angewendeten Temperatur Von Aluminium, Mangan und Eisen wirkt das Aluminium am starksten, das Eisen am schwachsten, die Arbeitstemperatur kann mit Aluminium tiefer gehalten werden als mit Eisen, und um so tiefer, je mehr Oxyd man (zwischen 5 und 30%) der Kohle zusetzt Hingegen sind Metalloxyde, welche mit Kohle kein Karbid bilden, nicht als Katalysatoren wirksam. (Ein derartiges Oxyd ist z. B. Magnesiumoxyd, welches Acheson freilich in seinem U. S. A.-Patent 568 323 [1896] unter wirksamen Oxyden, wie Ton, Tonerde, Kieselsaure, Kalk und Eisenoxyd nennt, nach Ansicht Fitz-Geralds[2]) infolge eines Schreibfehlers an Stelle von Mangan)

Aber fur die Verwendbarkeit eines Katalysators ist nicht allein der Grad maßgebend, in welchem er die Reaktion beschleunigt, sondern auch die Qualitat des Produktes, welches mit seiner Hilfe hergestellt werden kann, und tatsachlich ist die Beschaffenheit des erzeugten Graphits abhangig von der Natur des verwendeten Katalysators, was ja mit Haußermanns Ansicht (s. weiter oben), daß der Dispersitatsgrad fur einen Graphit kennzeichnend ist, gut ubereinstimmt

Deshalb werden nicht so sehr diejenigen Katalysatoren bevorzugt, welche am allerwirksamsten sind, sondern solche, welche wohlfeil sind und den Graphit in erwunschter Qualitat liefern, unter diesen werden Siliziumdioxyd und Eisenoxyd besonders gern verwendet Es ist einleuchtend, daß man auch nur solche Katalysatorenmetalle heranzieht, welche sich bei der Temperatur des elektrischen Ofens verfluchtigen lassen und ein metallfreies, oder wenigstens metallarmes Produkt liefern Hohes spezifisches Gewicht des betreffenden Metalls und magnetische Eigenschaften, welche im Bedarfsfalle eine nachtragliche Reinigung des Produktes durch Windseparation und Magnetabscheidung Raum geben, sind naturlich auch erwunscht

Welche Zusatze man am besten wahlt und in welchem Mengenverhältnis man sie zuschlagt, hangt selbstverstanlich vor allem auch von der Natur des kohlenstoffhaltigen Materials ab, welches man der Graphitierung unterzieht, vom Aschengehalt, welches dieses von Haus aus besitzt, von der mehr oder

---

[1]) Metallurgie I 136 (1904), Z. f Elektrochemie VIII 743 (1902).

[2]) Kunstlicher Graphit (Halle 1904) S. 25.

minder gleichförmigen Verteilung derselben in den betr. Kohlensorten, und auch von der Größe der zu graphitierenden Gegenstände Im Interesse eines geregelten und leicht zu überwachenden Betriebes liegt es, wenn die Ausgangsmateriale ihre Zusammensetzung von einem zum andernmal nicht wesentlich ändern, wenn man auch für die Betriebskontrolle auf alle Fälle von jeder Partie Durchschnittsproben ziehen und sorgfältig analysieren muß.

Auf die Beschaffenheit der Erzeugnisse übt die Beschaffenheit der Ausgangsmateriale auch bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung einen größeren Einfluß aus, wie man es sonst bei ähnlichen Prozessen gewohnt ist, weil eben die Molekularlagerung für die Eigenschaften eines Graphits aller Wahrscheinlichkeit nach entscheidend ist. Wenn auch der Graphit als kristallinische Modifikation des schwarzen Kohlenstoffs gilt, ist seine Kristallstruktur doch selten scharfer ausgeprägt, gewöhnlich hat er blättriges, schuppiges oder faseriges Gefüge, auch im natürlichen Graphit sind deutliche, ausgebildete sechsseitige Tafeln nur in seltenen Ausnahmsfällen erkennbar, und der künstliche Graphit ist vollends als amorphes Produkt anzusprechen, dessen mechanische, für seine verschiedenen Verwendungsarten so wichtigen Eigenschaften je nach der Natur des Ausgangsmaterials, des Druckes, unter dem man zu graphitierende Fremdkörper hergestellt hat, auch des Bindemittels, das man dabei verwandte usw., ziemlich erheblich verschieden sein können.

Der Reinheitsgrad, in welchem sich künstlicher Graphit herstellen läßt, hängt nicht nur von der Zusammensetzung der Charge, sondern auch von der Art und der Dauer der Behandlung ab. Man hat es in der Hand, den Reinheitsgrad des Endproduktes durch Temperatursteigerung, durch die Dauer der Erhitzung, kurz, durch alle jene Mittel zu steigern, welche die Verflüchtigung der Verunreinigungen befördert und vervollständigt Die Kosten des Produktes werden freilich durch längere Strombelastung und längere Indienststellung eines Ofens erhöht, so daß es meist Kalkulationssache ist, wie weit man die Reinigung des Produktes durch fortgesetzte oder gesteigerte Erhitzung treiben soll. Als Illustration für die praktischen Grenzen, welche sich dabei einhalten lassen, mag als Beispiel angeführt werden, daß durch lang andauernde Erhitzung aus einem Anthrazit mit 5,783% Aschengehalt (hauptsächlich SiO_2, Al_2O_3 u. Fe_2O_3) ein Graphit mit nur 0,03% nichtflüchtiger Verunreinigungen gewonnen werden konnte, der freilich ein Produkt bildet, welches sich nicht zum Marktpreise herstellen läßt

Die Arbeitsweise, welche nach Acheson für die Graphitgewinnung eingehalten wird, ist somit derjenigen verwandt, welche bei der Carborundumbildung befolgt wird, wenn auch die Besonderheiten der Reaktion gewisse Abänderungen bedingen Die Rohmateriale, von welchen man ausgeht, sind fast dieselben, jedenfalls läßt sich aus Kohlesorten (wie Koks, Anthrazit, Holzkohle, Petrolkoks usw) und Kieselsäure sowohl Carborundum, wie Graphit herstellen, wenn auch die Mengenverhältnisse und die Temperatur rationellerweise, je nachdem man das eine oder das andere Produkt gewinnen will, verschieden zu wählen sind. Aus denselben Rohstoffen: Kieselsäure und kohlenstoffhaltiges Material, läßt sich unter abermaliger Veränderung der Arbeitsweise auch Siliziummetall als Hauptprodukt der Reaktion herstellen. Die Mannigfaltigkeit der Verwendbarkeit des elektrischen Ofens ist an diesem

Beispiel zu ersehen, welches etwa der Mannigfaltigkeit an die Seite gestellt werden kann, mit welcher manche elektrolytische Prozesse durchführbar sind, etwa die Elektrolyse wäßriger Kochsalzlösungen, bei welcher je nach der Arbeitsweise Chlor und Ätznatron, Hypochlorit oder Chlorat als Hauptprodukt gewinnbar sind, also wie hier auch wieder drei verschiedene Produkte.

2. Bau und Betrieb der Öfen.

Die verwandte Arbeitsweise empfahl es, ähnliche Öfen anzuwenden, wie bei der Carborundumfabrikation. Äußerlich sind denn auch die Graphit-Öfen kaum verschieden von den Öfen, in welchen Carborundum dargestellt wird (vgl. Abb. 75—78 mit Abb. 92, 93). Die ersten Versuche wurden auch tatsächlich in Carborundum-Öfen mit leidlichem Erfolge ausgeführt. Verschiedenheiten der Arbeitsbedingungen legten aber die Vornahme gewisser Abänderungen nah. Die wichtigsten Unterschiede sind: die von Haus aus viel größere Leitfähigkeit der Charge und die höhere Leitfähigkeit des Endproduktes, die etwas höhere Arbeitstemperatur und der Umstand, daß nicht nur loses, oder ungeformtes Produkt, sondern auch Formstücke hergestellt werden sollen.

Das hohe Leitvermögen der ganzen Beschickung brachte es mit sich, daß man von der sonst beim Arbeiten im elektrischen Ofen beobachteten Norm, das Beschickungsmaterial selbst als eigentliche Herdwand zu benutzen, zum erstenmal abging; denn im vorliegenden Falle nahm die Beschickung zuviel Strom auf und leitete ihn zu nahe an die Ofensohle. Man bedeckt deshalb die aus feuerfesten Steinen gemauerte Ofensohle durch einen Schutzstoff, meist durch eine, ein paar Zentimeter dicke Siliziumkarbidschichte, oder durch kieselsäurereiches Beschickungsmaterial, vorzugsweise aber durch Stoffe, welche eine gut zusammenhängende Bodenfläche bilden.

Der relativ geringe elektrische Widerstand der Charge führte auch dazu, daß man die Abmessungen der Öfen für gleichgroße Strombelastung abändern mußte und dieselbe im Verhältnis länger und von kleinerem Querschnitt baute. Dabei empfahl es sich, die Höhe verhältnismäßig stärker als die Breite zu verringern.

a) Herstellung ungeformten Produktes.

Der erste, 1896 gebaute und verwendete Graphitofen nahm nur 100 Kilowatt auf. Er diente zur Herstellung losen Graphits und war ursprünglich mit einem Heizkern aus Kohlestäben, später aus granuliertem Graphit ausgerüstet, der eine Länge von 2,13 m bei 0,1 m Durchmesser erhielt. Die Endelektroden waren, wie beim Carborundumofen, in zwei festgemauerten Stirnwänden angeordnet, aus welchen sie nach beiden Seiten etwas hervorragten — eine Anordnung, welche sich beim Carborundumofen so gut bewährt hat, daß sie auch weiterhin bei allen Graphitöfen beibehalten worden ist. Die Seitenwände waren zunächst fest und wurden durch eine Carborundumschichte geschützt. Beim Einschalten nahm dieser kleine Ofen 50 Ampère bei 650 Volt[1] auf. Am Ende des Betriebes sank die Spannung auf etwa 100 Volt, während die Stromstärke auf 1000 Ampère anstieg. Um die Beschickung während der Operation vor Entzündung zu schützen, wurde sie mit einer Mischung von Sand und Koks bedeckt. Als kohlenstoffhaltiges Rohmaterial wurde anfangs Koks, Anthrazit oder auch andere nicht sinternde

Kohlearten, wie Braunkohle, Holzkohle, besonders Weidenholzkohle (wegen ihres relativ hohen und ziemlich gleichmäßig verteilten Aschengehaltes), Torf etc. versucht

Auf Grund der mit diesem Ofen gewonnenen Erfahrungen wurde dann ein Ofen von rund 1000 HP-Kapazität gebaut, seine Länge maß rund 9 m bei einem Beschickungsquerschnitt von 50×35 cm. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung losen Graphits entschied man sich nun vorzugsweise für pennsylvanischen Anthrazit mit 5—15% Aschengehalt, der zunächst auf Korngröße vorverkleinert wurde. Die Endelektroden bestanden (wie beim Carborundumofen) aus Paketen von je 25 Kohlestäben von je 86 cm Länge und 10 qcm Querschnitt Die Seitenwände wurden aus losen Steinen aufgeführt und vor dem Entleeren des Ofens sukzessive abgetragen.

Der granulierte Anthrazit leitet den Strom zu schlecht, um eine direkte Widerstandserhitzung von Haus aus durchführen zu lassen Deshalb müssen die Elektroden zuerst durch einen leitenden Kern verbunden werden um welchen herum der Anthrazit eingetragen wird Sobald der Ofen mit Anthrazit beschickt ist, wird derselbe zum Schutze vor der Luft durch eine Mischung von Sand und Koks bedeckt.

Als elektrische Energie diente Wechselstrom von 200 Volt, der sich durch einen Induktionsregulator im Spannungsbereich von 200 und 75 Volt regulieren ließ.

Der Verlauf der Reaktion bietet ein Bild, welches demjenigen bei der Carborundumbildung in mancher Hinsicht ähnelt Kurz nach dem Einschalten des Ofens entweichen hier wie dort durch die Fugen der lose aufgeschichteten feuerfesten Ziegel der Seitenwände kohlenstoffhaltige Gase, die, angezündet, mit gelblicher Flamme verbrennen Steigt die Temperatur des Ofens weiter an, so verschwinden diese gelben Flammen und an ihre Stelle tritt eine bläuliche Flamme von Kohlenoxyd auf, welches durch die Reduktion der Aschenbestandteile der Kohle entsteht In diesem Stadium des Prozesses findet eben die Bildung der Karbide statt, welche katalytisch wirken Schreitet der Umwandlungsprozeß weiter vor, so werden die Flämmchen wieder gelb, aber von anderer Gelbfärbung wie vorher, im Spektroskop zeigen sie charakteristische Bandenspektren, denn jetzt werden die Karbide zersetzt, Silizium, Eisen, Aluminium und die anderen eventuell vorhandenen Metalle entweichen in Dampfform und sie sind es, welche bei ihrer Verbrennung eine gefärbte Flamme bilden Gleichzeitig werden die Kohlenoxydflammen schwächer und bedeutend kleiner, denn die Reduktion geht zu Ende Bringt man jetzt einen kalten Körper in Berührung mit der gelben Flamme, so bedeckt er sich mit einem Niederschlag von Kieselsäure

Wie oben erwähnt, hängt die Dauer der Erhitzung cet. par. von dem Reinheitsgrade ab, in welchem man den Graphit herstellen will Kann man Graphit mit einem Aschengehalt bis zu 10% herstellen, so genügt im allgemeinen eine Erhitzungsdauer von 12—18 Stunden, für viele Zwecke wird aber reinerer Graphit verlangt und die Erhitzungsdauer ist dann auf etwa 24 Stunden auszudehnen, für die Herstellung reinster Sorten gar auf 36 Stunden. Die Erhitzungstemperatur muß (s S. 53) 2200 Grad überschreiten.

Der Fortgang der Reaktion, welcher äußerlich die beschriebenen Phasen durchschreitet, wird bei der Carborundumgewinnung durch Beobachtung de

elektrischen Meßinstrumente genauer verfolgt Beim Einschalten nimmt der Ofen bei 200—210 Volt Spannung etwa 1400 Ampere auf, bald sinkt der Widerstand und nach 5 Stunden ist die Stromstarke (bei gleicher Spannung) auf zirka 3600 Ampere gestiegen, nach weiteren 10 Stunden sind die Stromgroßen 8500 Ampere bei 87 Volt, und wenn der Betrieb auf 24 Stunden ausgedehnt wird betragt die Stromstarke am Ende der Operation etwa 9000 Ampere bei 75—80 Volt Abb 85 veranschaulicht die Abnahme des elektrischen Ofenwiderstandes mit dem Fortschreiten des Prozesses, und die Erreichung annahernder Konstanz nach dessen Beendigung.

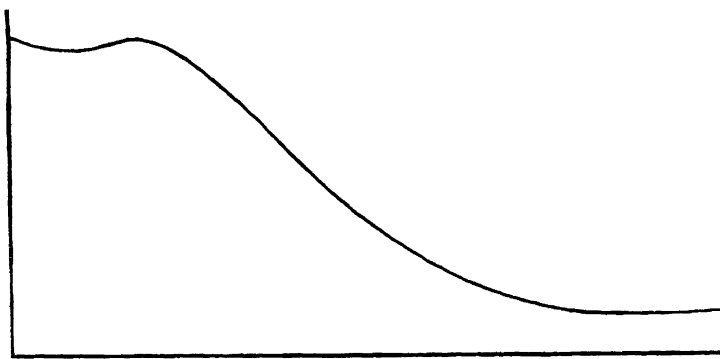



Abb. 85

Nach dem Ausschalten des Stromes wird die unveranderte Mischung von Sand und Koks von dem Ofen entfernt, bis man auf die erhartete Schicht von Karbid stoßt, welche sich aus der Mischung von Koks und Sand uber dem Graphit gebildet hat Der Ofen ist jetzt noch weißgluhend Man laßt ihn durch langere Zeit erkalten, entfernt dann die Karbidschicht und nimmt schließlich den Graphit heraus, welchen man mit Schaufeln in eiserne Mulden schafft, die ein elektrischer Krahn nach dem Ende des Ofenraumes befordert, von wo sie mittels Transportvorrichtung in eiserne Behalter geschafft werden.

Der so gewonnene Graphit stellt eine amorphe, meist lockere, gelegentlich auch klumpenformige, aber doch zerkluftete Masse vor Um dieses Produkt des elektrischen Ofens in handelsfahige Form zu bringen, wird es ahnlichen Operationen unterworfen, wie man sie bei der Aufbereitung naturlichen Graphits auf trockenem Wege zur Anwendung bringt. Er wird also gemahlen (vorzugsweise in Rohrmuhlen, jetzt wohl auch in der so wirksamen Fullermuhle) und nach Bedarf einer Windsichtung, eventuell der magnetischen Separation unterzogen

Wenn Anthrazit bei der Herstellung losen Graphits auch der meist angewandte Rohstoff ist, so wahlt man doch auch andere Rohmateriale, besonders dann, wenn man die Herstellung reinerer Graphitsorten anstrebt. Unter diesen kommt in erster Linie Petroleumkoks in Frage. Der hohe Aschengehalt des Anthrazits bedingt es namlich, daß auch das Endprodukt noch ziemlich viel fremde Bestandteile enthalt, wenn man die Erhitzung nicht

unverhältnismäßig lange fortsetzt. An durchschnittlicher Handelsware mit einem Aschengehalt, der wenig kleiner bleibt, wie 10% erzeugt der 1000 HP Ofen aus ihm etwa 6000 kg Graphit in 24 Stunden. Genugt dieser Reinheitsgrad nicht, so ist es rationeller, den viel reineren Petroleumkoks als Ausgangsmaterial zu wählen. Dieser enthalt so wenig fremde mineralische, bzw. karbidbildende Bestandteile, daß man ihm solche als Katalysatoren zusetzen muß. Allerhand Verbindungen kommen dafür in Betracht, vor allem solche von Eisen, Silizium, Titan, Bor usw, oder auch Metall in feiner verteiltem Zustand. Man schlägt gewöhnlich 1—5% Eisenoxyd zu, mit welchem man den Koks gut durchmischt und gelangt damit leicht zu einem Graphit, der etwas heller aussieht, wie der aus Anthrazit hergestellte, bloß 2% mineralischer Bestandteile enthält und dessen Aschengehalt sich bei langerer Erhitzung auf 0,5—0,1% noch verringern läßt, also auf Sorten von einem Reinheitsgrade, wie man sie durch chemische Aufbereitung natürlicher Graphite kaum herstellen kann.

Um die fortschreitende Reinigung des Graphits während des Prozesses zu verfolgen, um den Zeitpunkt festzustellen, von welchem ab das gewunschte Resultat erzielt ist und eine weitere Fortsetzung des Betriebes nutzlos ware, werden bei Herstellung besserer Sorten wahrend des Betriebes kolorimetrische Kohlenstoffproben ausgeführt.

Die reinste Sorte, welche die International Graphite Co an den Niagarafällen erzeugt, enthält nahezu 99,8% C und es wird ein Mindestgehalt von 99% fur dieselbe garantiert Dieses Produkt kann nur bei sorgfaltiger Arbeit gewonnen werden, welche sich nicht nur auf die Zusammensetzung der Beschickung, sondern auch auf den Umwandlungsprozeß, die Abkuhlung und ganz besonders auf die Manipulationen beim Entleeren des Ofens und bei der Weiterverarbeitung zu erstrecken hat, um zu verhindern, daß das einmal genugend gereinigte Produkt neuerdings verunreinigt werde Diese Graphitsorte wird auch sehr fein vermahlen und nicht bloß chemisch, sondern auch mikroskopisch untersucht, um die Abwesenheit fremder Beimengungen festzustellen.

b) Herstellung von Formkörpern.

Noch großere Bedeutung als die Gewinnung lockeren, kunstlichen Graphits bzw. von Graphitpulver hat die Herstellung fester und großerer homogener Gegenstande aus Graphit von hohem Reinheitsgrade gewonnen, die bisher nur aus Graphitpulver mittels Bindemitteln usw hergestellt werden konnten, ganz selten aus naturlichem Graphit, da er von der begleitenden Gangart usw in unregelmaßiger und unkontrollierbarer Form durchzogen ist. Niemals gelangte man daher also zu homogenen Gegenstanden aus reinem Graphit und man konnte von der hohen Resistenz dieses Stoffes nur teilweise Nutzen ziehen, weil die eingeschlossenen fremden Beimengungen, bei chemischer Inanspruchnahme angreifbarer waren, herausgelost, verbrannt oder zerstört wurden, was den Zerfall der Korper nach sich zog

Allerdings ist die Herstellung solcher großerer Gegenstande schwieriger, aber auch lohnender, als die Darstellung von Graphitpulver, und sie gelang erst nach Ausbildung einer ziemlich entwickelten Technik.

Der Ofen, welcher fur diese Zwecke dient, unterscheidet sich außerlich hochstens in seinen Ausmaßen von den andern, nur daß hier direkte elektrische Widerstandserhitzung Platz zu greifen hat, daß der Heizkern somit in Fortfall kommt. Die gepreßten Formlinge, welche der Graphitierung unterworfen

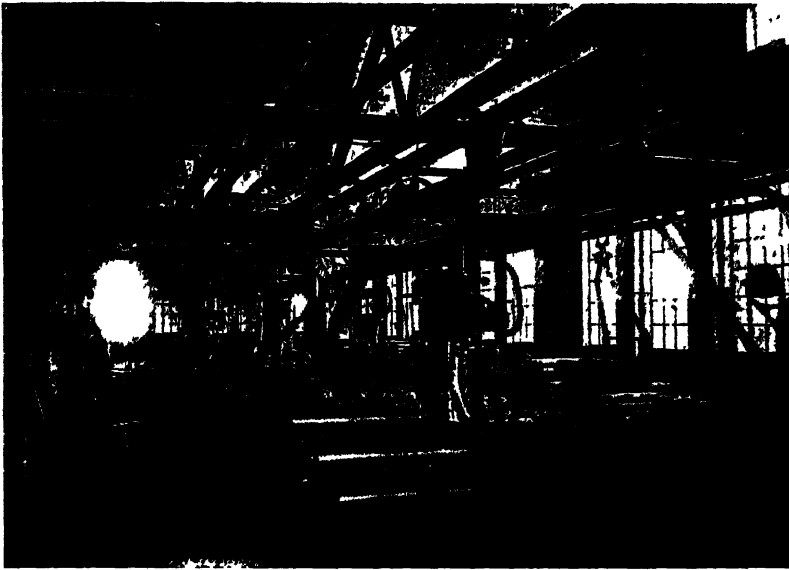



Abb. 86.

werden, mussen von Anfang an den elektrischen Strom gut genug leiten, um einen fremden Heizkorper entbehrlich zu machen, erforderlichenfalls unterwirft man sie einer „Vorbrennung"

Als Rohmateriale kommen hier nur diejenigen in Frage, welche moglichst wenig Verunreinigungen von solcher Art enthalten, daß sich diese sowohl, wie die bei ihrer Wechselwirkung mit Kohlenstoff gebildeten Karbide selbst aus der Mitte der Formkörper heraus durch elektrische Erhitzung verfluchtigen und entfernen lassen In erster Linie kommt demnach Petroleumkoks als Ausgangsmaterial in Frage, welchem vorzugsweise Eisenoxyd (meist 3%) als Katalysator beigemengt wird, fur bestimmte Zwecke (z B. zur Herstellung von Motorbursten) hat Acheson Weidenholzkohle[1]) mit einem ahnlichen Zuschlage vorgezogen

Das feingepulverte, kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterial wird zunächst innig mit dem, gleichfalls feingepulverten, Katalysator gemengt und dann mit einem Bindemittel zu einer Paste angemacht In anderen Fallen wird lieber feingepulverter unvermischter Petroleumkoks mit Teer, oder Pech,

---

[1]) U. S A Pat 617 979 Ruß hat sich hingegen trotz hoher Reinheit als Ausgangsmaterial nicht bewahrt, das Produkt ist sproder, leichter oxydierbar Daraus hergestellte Elektroden zerfallen schnell.

oder einem Gemisch von beiden, welchem das graphitbildende Oxyd beigefügt worden ist, angemacht, gut durchgearbeitet, dann in gewohnter Art, in Formen gestampft und einem hohen Druck ausgesetzt, oder auch aus Strangpressen gedruckt. (Abb. 86, 87.)

Abb 87.

Nach dem Trocknen, eventuell dem „Vorbrennen" werden diese Gegenstände in den elektrischen Ofen gebracht und in demselben zu Haufen aufgeschichtet. Dabei verfährt man folgendermaßen Auf den Boden des Ofens, der mit feuerfestem Material, vorzugsweise mit Carborundum bedeckt ist, wird zunächst eine, etwa 5 cm dicke Schicht von granulierter Kohle ausgebreitet, dann werden die Formstücke derart in Haufen aufgestapelt, daß sie mit ihrer Längsrichtung quer stehen zur Längsrichtung des Ofens und daß der, aus ihnen entstehende Block eine Seitenlänge von etwa 50 cm erhalt. So wird ein Haufen nach dem anderen aufgeführt, wobei zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Haufen, Zwischenräume

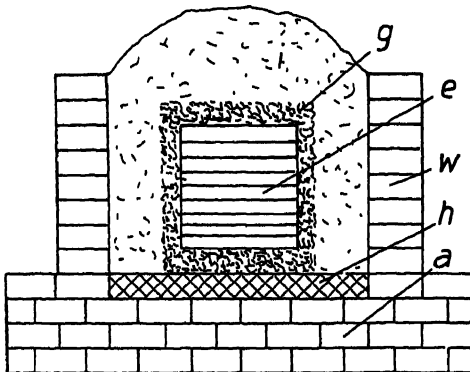



Abb. 88.

von ungefahr $^1/_5$ der Breite der Haufen freigelassen werden. Der Kontakt zwischen Endelektrode und dem ersten Haufen wird wie beim Carborundumofen hergestellt. Ist so der Ofenraum von einer Endelektrode zur andern ausgefullt (s. Abb. 88, 89), so führt man die Seitenwande auf und setzt entlang der ganzen Lange des Ofens Eisenplatten in 3 cm

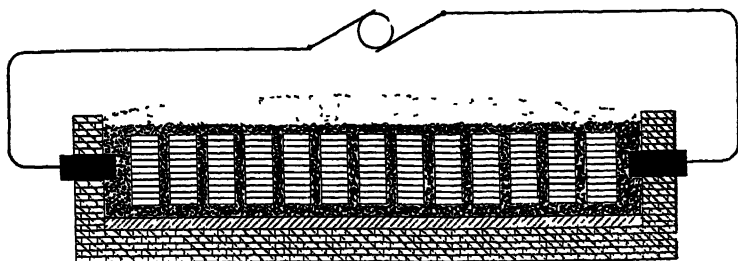



Abb 89.

Entfernung von den Haufen der Formkorper *e* ein, um den freien Raum zwischen der Ofenwand und den Haufen zu unterteilen. Den dabei entstehenden Zwischenraum zwischen den Formkorpern und den Eisenplatten, sowie die Zwischenraume, welche zwischen den einzelnen Blöcken leer geblieben sind, fullt man mit granulierter Kohle, z. B. mit gemahlenem Koks *g* von 2 mm Korngroße aus, und bedeckt noch das Ganze mit einer mindestens 5 cm dicken Schicht, wahrend man zwischen die Eisenplatten und die Seitenwande eine Mischung *i* von Sand und Koks einfuhrt, um die Ofenwande zu schutzen Man zieht nun die Eisenplatten heraus und bedeckt die ganze Charge mit einer Mischung von Koks und Sand Der Ofen ist nunmehr betriebsfertig

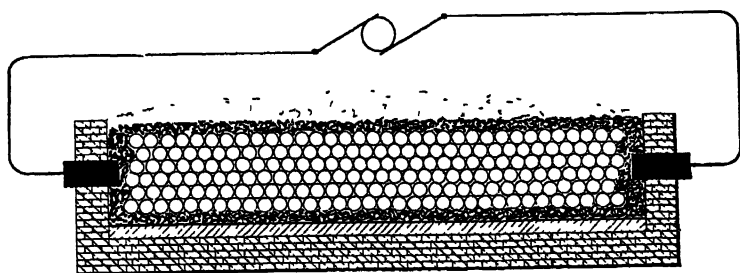



Abb 90.

Stabformige Formkorper von kreisformigem Querschnitt schichtet man (gleichfalls quer zur Langsrichtung des Ofens) nach Art der Abb 90, ohne Aussparung von Zwischenraumen auf, da sie ohnehin untereinander nur geringe Beruhrungsflachen haben

Zu Betriebsbeginn ist der elektrische Widerstand des Ofens hoch, nach und nach sinkt er, man steigert dabei langsam und gradweise die Strom-

stärke, bis der Ofen das Maximum an Energie aufnimmt und laßt ihn dann bei konstant erhaltener Kilowattzahl laufen, wahrend die Spannung mit fortschreitender Graphitierung sinkt

Die richtige Art der Anheizung, also die Geschwindigkeit, mit welcher man die Stromstärke bis zur vollen Energiebelastung steigert, erfordert Übung und Aufmerksamkeit Bei zu schneller, oder bei ungleichmaßiger, sprunghafter Erhitzung konnen Gase, die sich wahrend der Umwandlung im Innern der Formkorper entwickeln, von einer vorzeitig schon dicht gewordenen Hulle eingeschlossen werden, die sie dann zersprengen. Eine zu langsame Erhitzung bedeutet hinwiederum Stromvergeudung. Bei guter

Abb 91

Arbeit kann man im 1000-HP -Ofen etwa 3—3500 kg Formstucke aus Graphit in 24 Stunden herstellen.

Die höchste Temperatur entwickelt sich in der pulverigen Widerstandskohle, welche die Zwischenraume ausfullt und die Formkorper umgibt. Dies ist vorteilhaft, um die gleichmaßige Erhitzung der einzelnen Stucke zu sichern. Parallel in der Stromrichtung angeordnete Leiter werden ja leicht von ungleichen Stromen durchflossen, man sucht dies durch die Querlagerung der Korper abzuschwachen, auf welche bereits hingewiesen wurde, wird dabei aber noch durch diese besondere Erhitzungsart unterstutzt.

Der Grad, die Art und die Dauer der Erhitzung ist fur den Ausfall des Prozesses von entscheidender Bedeutung. Bei zu kurzer Erhitzung ist die Graphitierung unvollstandig, das Innere der Formkorper besteht noch aus amorpher Kohle, so daß die Eigenschaften des Produkts unbefriedigende

bleiben, bei zu starker, oder zu langer Erhitzung wird der Graphit leicht so dicht, daß die Korper beim Abkuhlen, auch beim vorsichtigen, langsamen Abkuhlen, oder auch spater beim Gebrauch rissig werden oder zerspringen.

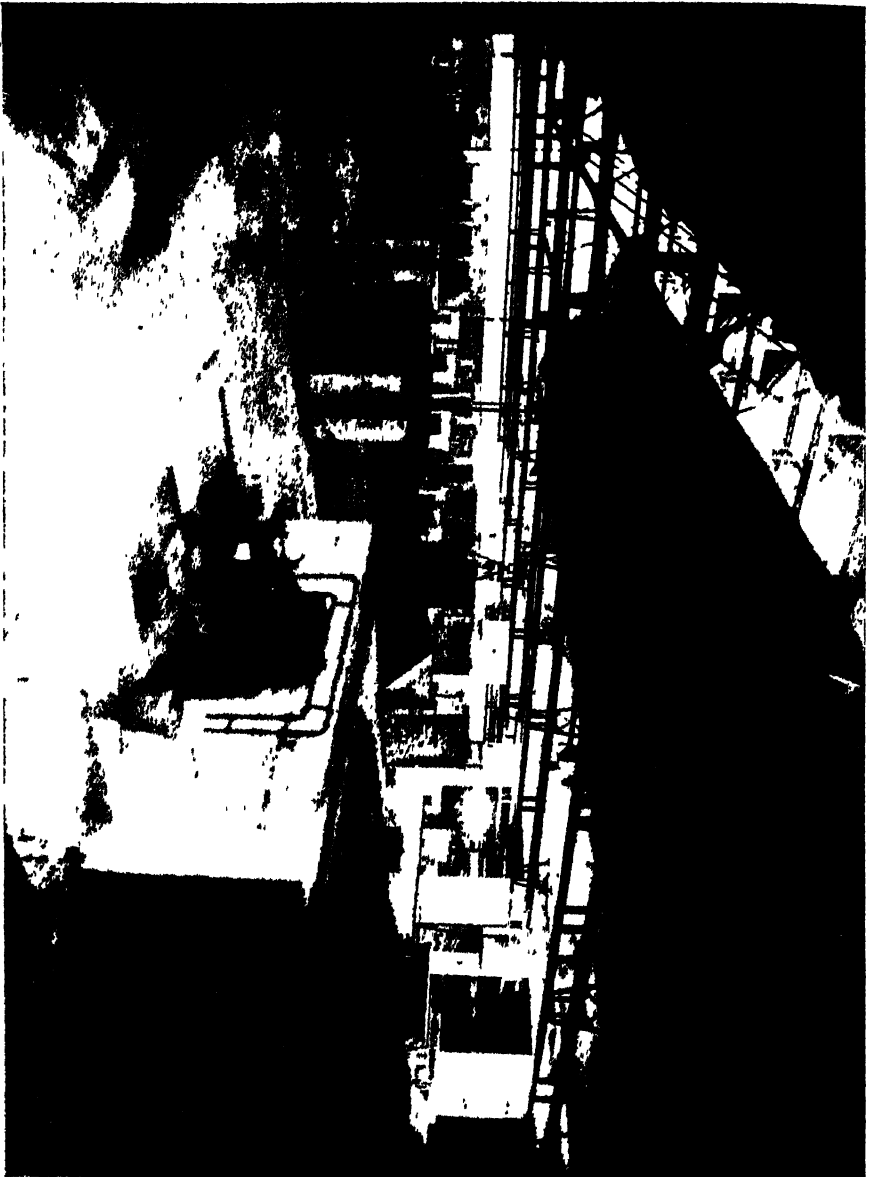
Man sieht hieraus, daß die Fabrikation von Formstücken aus Graphit durchaus nicht so leicht und einfach ist, als es auf den ersten Blick scheinen mag, und daß es als eine schöne technische Leistung anzusehen ist, daß es gelingt, Formstucke von tadelloser Qualitat aus homogenem, künstlichem Graphit in Dimensionen bis zu etwa eineinhalb Metern herzustellen (s Abb. 91).

Abb. 92.

Lange Zeit hindurch war die Fabrik der Acheson-Graphite-Co. an den Niagarafallen die einzige, welche kunstlichen Graphit in großen Mengen erzeugte Die Fabrikation wurde 1896—1897 zunachst versuchsweise aufgenommen, erst im Jahre 1900 wurden nahezu 400 Tonnen kunstlichen Graphits hergestellt, aber im folgenden Jahre wurde die Produktion schon auf das Zweieinhalbfache gesteigert 1902 wurden 400 Tonnen Formstucke und 670 Tonnen loser Graphit hergestellt 1904 wurde die Anlage auf 3000 HP. vergroßert, 1910 auf 4000 HP, die Produktion stieg dabei auf etwa 4000 Tonnen im Jahr, die Zahl der verwendeten Öfen (s Abb. 92) auf 22 1917 wurden 5000 Tonnen erzeugt, 1921 aber nur 3000 Tonnen.

Wie die Carborundumfabrikation, erfolgt auch die Graphitbereitung in diskontinuierlichem Betrieb Um standig einen Ofen unter Strom halten zu konnen, mussen mehrere Öfen verfugbar sein, bei der Carborundum-

fabrikation in der Regel 5, bei der Graphitherstellung, je nachdem, ob loser, ob reinerer, oder ob geformter Graphit hergestellt werden soll, 4—6.

Abb 93

Erst 1913, nach dem Erloschen des Hauptpatentes durch Zeitablauf, wurde auch von der Firma Gebruder S i e m e n s & Co., Berlin-Lichtenberg,

der Gedanke erwogen, den Graphitierungsprozeß aufzunehmen. Der Import an Graphit-Formstücken aus Amerika nach Europa war schon derart bedeutend geworden, daß ein kommerzieller Anreiz vorlag, an der Graphitproduktion teilzunehmen. Die laboratoriumsmäßigen Vorversuche wurden aber erst zu Beginn des Jahres 1915 aufgenommen und bis Ende dieses Jahres durchgeführt. Damals war die Einfuhr künstlichen Graphits aus Amerika durch die Blockade gesperrt und es galt, die Fabrikation so rasch wie möglich zu aktivieren.

Die genannte Firma baute bis zum Februar 1916 eine Anlage von 1000 Kilowatt-Leistung und produzierte in derselben 80 Tonnen geformten Graphits pro Monat. Obgleich man damals infolge Rohstoffmangels nicht die besten Ausgangsstoffe verwenden konnte, hielten die hergestellten Produkte den Vergleich mit Acheson-Graphit aus, sie hatten einen elektrischen Widerstand von

$$8\text{—}11 \text{ Ohm } \frac{\text{qmm}}{\text{m}}.$$

Die stets steigende Nachfrage veranlaßte die Firma, ihre Fabrik nach dem Kriege an eine Wasserkraftanlage in Bayern anzuschließen und sie bei dieser Verlegung bedeutend zu erweitern, die Leistung erreichte nunmehr etwa 5000 Tonnen im Jahre.

Die verwendeten Öfen (s. Abb. 93) entsprechen bis auf einige Abweichungen des Details den Acheson-Öfen, sie sind etwa 10 m lang und bis zu 3 m breit.

Die größten in dieser Fabrik hergestellten Formstücke (s. Abb. 91) hatten 1,5 m Länge, bei 0,4 m Durchmesser.

Die Weltproduktion an künstlichem Graphit dürfte zur Zeit etwa 10 000 Tonnen im Jahr betragen, und rund 10 000 HP verbrauchen. Dem Gewichte nach schwankt ja die produzierte Menge bei gleichem Energieverbrauch, je nachdem man mehr losen Graphit (welcher weniger Energie verbraucht), oder mehr Formstücke herstellt. Da der Weltkonsum an Graphit auf rund 100 000 Tonnen im Jahr geschätzt wird (er dürfte allerdings in Wirklichkeit noch größer sein), so werden etwa 10% des gesamten jährlich verbrauchten Graphits auf künstlichem Wege hergestellt.

3. Die Produkte und ihre Verwendung.

Wie bereits angeführt wurde, sind die Eigenschaften der künstlich erzeugten Graphite von der Art des Rohmaterials und seiner Behandlung abhängig, wie denn auch der Reinheitsgrad in den Grenzen 0,1—10% Aschengehalt schwankt.

Formstücke finden ihre Hauptverwendung als Elektroden für verschiedene elektrolytische Zwecke, insbesondere bei der Alkalichlorid-Elektrolyse. Ihr höherer Preis, der vor dem Kriege im Durchschnitt 1 Mark (je nach Größe und Form 0,8—1,20) pro Kilogramm betrug, gegen 0,3—0,4 Mk pro Kilogramm andrer künstlicher Kohlen für Elektrodenzwecke, macht sich durch ungleich höhere Lebensdauer, Vereinfachung des Betriebes, oft auch durch Ausbeuteerhöhung und Lieferung reineren Produktes bezahlt. Die

Preise sind gegenwartig wesentlich (etwa um 50—100%) hoher als vor dem Kriege, doch ist das Wertverhältnis gleich günstig geblieben.

Fur die Verwendbarkeit der Formstucke als Elektrodenmaterial ist es außerst vorteilhaft, daß die kunstlichen Kohlen leicht mechanisch zu bearbeiten sind und solche Dichte, Homogenitat und Festigkeit besitzen, daß man grobere Gewinde in ihnen schneiden, sie durch Schraubenverbindungen zusammenfugen kann usw.

Graphitformstucke, welche Elektrodenzwecken dienen sollen, werden mit einem Aschengehalte von 0,1—1,0% hergestellt. Der elektrische Widerstand dieser Kohlen ist etwa viermal geringer als derjenige gewohnlicher amorpher Kohlenelektroden.

Die Normalqualitat der Graphitelektroden der Gebr. Siemens & Co. weist einen Aschengehalt von 0,4—1% auf Eine Artenanalyse der Graphitmarke T 11 ergab.

SiC	0,023%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,261%
SiO_2	0,130%
CaO	0,046%
	0,460%

Die hohere Haltbarkeit der Graphitelektroden in metallurgischen Betrieben wurde von C. L Collins[1]), durch folgende Parallelversuche mit gewohnlichen Kohleelektroden dargetan

Nr der Versuchsreihe	Zahl, Große u Art der Elektroden	Zahl der Schmelzungen	Stromstarke	Stromdichte Amp / qcm	Betriebsdauer	Mittlere Langenabnahme	Mittlerer Gewichtsverlust pro Stunde
1	Vier 10,2 × 10,2 × 61 cm amorphe Kohle	4	4000	9,6	8	30,5—35,6	1,000
2	Vier 10,2 × 10,2 × 61 cm Graphit	4	4000	9,6	32	30,5—35,6	0,250
3	Vier 5,1 × 5,1 × 61 cm Graphit	15	4000	19,2	32	30,5—35,6	0,125
4	Vier 5,1 × 5,1 × 76,2 cm Graphit	15	4000	19,2	95	55,9—61,0	0,074

Vergleicht man beispielsweise Versuch 1 und 3 miteinander, so sieht man, daß bei dem in Frage stehenden Prozeß die Graphitelektroden eine achtmal großere Leistung aufwiesen, als die aus gewohnlicher Elektrodenkohle. Da sie nur etwa dreimal so teuer sind, wird bei ihrem Gebrauche eine Ersparnis erzielt

Uber die Anderungen der Eigenschaften bei der Graphitierung von Elektroden hat die Acheson-Co folgende Angaben gemacht.

---

[1]) Electrical World and Engineer (New York) 1902.

Elektr. Widerstand der amorphen Kohlenelektrode . .	7,57 Ohm $\frac{\text{qmm}}{\text{m}}$
„ „ „ Graphitelektrode.	1,95 „
Mittelwert der wirklichen Dichte von 6 Elektroden vor der Graphitierung	1,896
Mittelwert der wirklichen Dichte von 6 Elektroden nach der Graphitierung	2,185
Mittelwert der scheinbaren Dichte vor der Graphitierung	1,604
„ „ „ „ nach der Graphitierung	1,659

Die Graphitelektroden haben ein Porenvolumen von 8—20%.

Der Pulvergraphit findet als Anstrichfarbe, bei der Herstellung von Dynamobürsten, in Trockenelementen, als Zusatz zur Vulkanfibre[1]), als Zusatz zu Lagermetallen[2]) („Gewelit“ mit ca 40% Vol., Graphallot usw.), als Schmiermittel usw weitgehende Verwendung

Für den letzteren Zweck wird für feinere Verwendungsarten die allerfeinste Graphitsorte benutzt. Der Graphit bekleidet alle reibenden Teile mit einem spiegelglatten, gleitenden Überzug, man verwendet ihn mit Öl oder Fett gemischt, oder auch fur sich allein In allen Fallen, wo die Arbeitstemperatur die Verwendung von Fetten ausschließt, oder wo chemische Einflusse sie verbieten, ist Graphit geradezu das einzige brauchbare Schmiermittel.

Ein ganz hervorragendes neues Schmiermittel bildet der kolloidale Graphit In diesen Zustand wird der Graphit nach einer etwas jungeren Erfindung Achesons durch Behandlung und Mahlung mit Wasser, Tannin und Ammoniak uberfuhrt Er bildet dabei eine tiefschwarze Flussigkeit, welche Graphit in feinster Verteilung lange suspendiert enthalt und als „Aquadag“ in den Handel gebracht wird (dag Abkurzung fur „deflocculated Acheson Graphite“) Dadurch, daß es gelang, eine ahnlich feine Verteilung auch in Ölen und Fetten zu erzielen und daraus handelsfahige Produkte „Oildag“ und „Gredag“ zu erzeugen, wurde die Verwendbarkeit dieser Schmiermittel noch ganz erheblich gesteigert Mit Oildag konnen Ersparnisse an Öl bis zu 50% erzielt werden und die Lagerreibung wird gleichzeitig verringert Gredag ist eine Graphitschmiere fur Getriebe und Transmissionen Aquadag wird auch als rostsicheres Anstrichmittel empfohlen

4. Andere elektrische Graphitierungs-Verfahren.

Fast gleichzeitig mit Acheson schlug auch Castner die Graphitierung von Elektroden auf elektrischem Wege vor[3]) Elektrodenkohlen wurden dazu hoher, direkter Widerstandserhitzung ausgesetzt und dabei durch Holzkohlenpulver vor der Einwirkung der Luft geschutzt Als Stromdichte wurden ungefahr 75 Ampere pro qcm Elektrodenquerschnitt angewendet, die Erhitzung wurde aber nur durch kurze Zeit durchgefuhrt.

[1]) Acheson DRP 392 921
[2]) Die Bildung harter Karbide muß dabei sorgfaltig verhutet werden
[3]) U S A Pat 572 472 vom 1 Dez 1896

Bei dieser Behandlung wird die Elektrode besser leitend, widerstandsfahiger und, offenbar zum Teile graphitiert, aber die Graphitierung bleibt doch zu unvollständig Castner ging den richtigen Weg, aber er ging ihn nicht bis ans Ende.

Ein anderes Verfahren, das von Girard und Street[1]) herruhrt und eine äußere Graphitierung (besonders von stabförmigen) Elektrodenkohlen ermoglicht, wird von der Société Le Carbone in ihren Werken in Levallois-Perret (bei Paris) in einem Werke in Savoyen und in Frankfurt a. M. ausgeübt.

Nach diesem Verfahren werden die zu graphitierenden Kohlenstabe quer durch Lichtbögen durchgezogen, welche durch zwei oder vier Elektroden ubergehen. Der Grad der Graphitierung hangt von der Dauer der Behandlung,

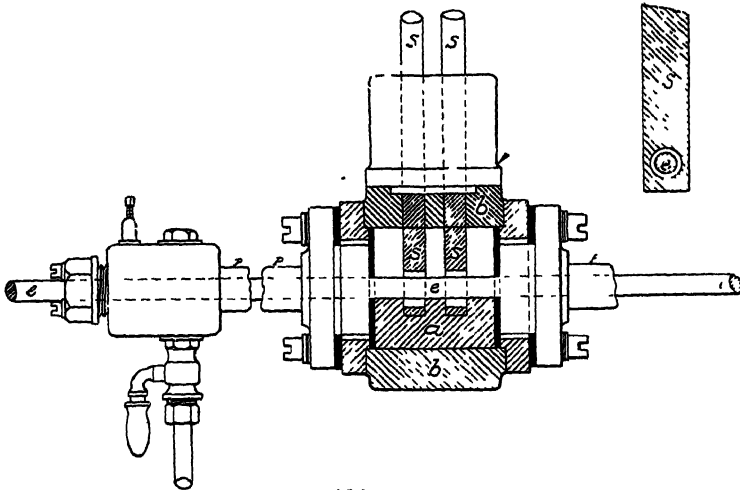



Abb 94

also der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Kohlen durch die Lichtbogen durchgefuhrt werden und ferner von dem Gehalte der Kohlenkorper an Katalysatoren

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß Girard und Street in ihrer Patentschrift schon im Jahre 1893 darauf hinwiesen, daß die Graphitierung der Elektroden schneller erfolgt, wenn sie 2% Borsaure, Kieselsaure oder Eisen enthalten — daß sie also dieselben Stoffe nennen, deren katalytische Wirkungen Acheson ein paar Jahre spater, unabhangig von ihnen, feststellte. Der Mechanismus des Prozesses wurde zwar von Girard und Street mißdeutet, es gebührt ihnen aber unstreitig das Verdienst als erste eine technisch durchfuhrbare elektrische Graphitierung vorgeschlagen und ausgefuhrt zu haben, welche fur manche Zwecke hinreichend ist.

Die Graphitierung fuhren sie mittels des auf Abb. 94 dargestellten, ohne weiteres verstandlichen Apparates in einer indifferenten Gasatmosphare,

---

[1]) D R P 78 926 vom 29 VI. 1893 D. R. P. 81 479, 85 335.

oder auch in Gegenwart schwach reagierender Gase, wie Kohlenoxyd, Stickstoff, Schwefelkohlenstoff durch In Wasserstoff scheint die Umwandlung leichter vor sich zu gehen.

Die so graphitierten Elektroden dienen fur Scheinwerferzwecke u. a. m.

Der Vollständigkeit halber mag schließlich auf einen Vorschlag Achesons hingewiesen werden, den Prozeß der Graphitbildung dadurch zu einem kontinuierlichen zu gestalten, daß man in einer Art Schachtofen granuliertes Rohmaterial zwischen die Elektroden rutschen läßt, welche nur etwa 50 cm voneinander abstehen Man soll dann mit einer Spannung von 12 Volt auskommen und eine Stromintensitat von 37 500 Ampere erzielen. Das Rohmaterial sollte durch einen Aufgabetrichter eingefuhrt, durch eine Transportschnecke herausbefordert werden Eine praktische Anwendung hat dieser Vorschlag aber nicht gefunden.

Conradty will nach dem D R P. 327 911 den ganzen Ofen durch ein Eisenblechgehause umschließen und unter Minderdruck arbeiten, die Umwandlung soll dann bei niedererer Temperatur und in kurzerer Zeit erfolgen. Die Beforderung der Reaktion kann sich auf diesem Wege wohl nur auf die Beforderung der Bildung der Karbid-Katalysatoren beschranken, deren Gleichgewichtsrelation allerdings nur durch fortlaufende Entfernung des gebildeten CO zu Gunsten des Karbids verschoben werden konnte Das Evakuieren konnte aber durch Erleichterung des Gasabzuges aus dem Innern der Elektroden einen gunstigen Einfluß auf die Beschaffenheit des Produktes uben. Derart geschlossene Öfen durften wohl nur fur Graphitierung kleinerer Korper verwendbar sein, Conradty beschreibt denn auch im D. R. P. 310 603 ein Verfahren zum Graphitieren von Scheinwerferkohle.

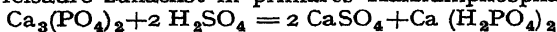
Die Graphitwerke Kropfmuhl wollen nach dem D. R. P. 358 520 naturlichen Graphit mit Kohle gemischt im elektrischen Ofen bei 2200 Grad reinigen und die Verunreinigungen (z. B. Schwefel) durch Sublimation gewinnen

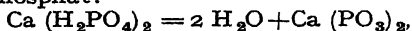
Kapitel III.

Phosphor.

Bis zum Jahre 1891 wurde Phosphor nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt, dem Pelletier-Verfahren, welches schon 1775 von K. W. Scheele angegeben worden war und dem Verfahren von F. Wöhler. Beide gehen von natürlichem Trikalziumphosphat (Phosphorit) aus, oder von Knochenasche, welche gleichfalls aus Trikalziumphosphat besteht. Nur ganz wenige Werke verarbeiteten Wawellit (Aluminiumphosphat).

Nach dem Pelletier-Verfahren wird Trikalziumphosphat mit verdünnter Schwefelsäure zunächst in primäres Kalziumphosphat übergeführt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 = 2\ CaSO_4 + Ca\ (H_2PO_4)_2$$

Die gewonnene Kalziumphosphatlösung wird vom Gips getrennt mit Kohle eingedampft und geglüht, dabei entsteht zunächst unter Wasserabspaltung Kalziumphosphat.

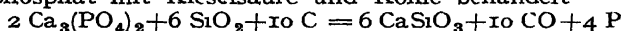
$$Ca\ (H_2PO_4)_2 = 2\ H_2O + Ca\ (PO_3)_2,$$

welches mit Kohle bei Weißglut Phosphor, Trikalziumphosphat und Kohlenoxyd liefert.

$$3\ Ca\ (PO_3)_2 + 10\ C = Ca_3(PO_4)_2 + 4\ P + 10\ CO$$

Die ersten Anteile Phosphor beginnen bei 740 Grad überzudestillieren, bei 950 Grad wird die Reaktion lebhaft und sie findet ihr Ende bei 1170 Grad.

Wie man aus den Reaktionsgleichungen entnimmt, wird ein Teil des Ausgangsproduktes zurückgebildet und man kann bestenfalls $^2/_3$ des im Ausgangsmaterial enthaltenen Phosphors gewinnen, praktisch aber kaum mehr wie etwa die Hälfte, weil die Ausbeuteverluste ziemlich erhebliche sind. Der Prozeß erfordert einen recht großen Aufwand an Schwefelsäure und kann Ausgangsmaterialе, welche durch größere Mengen Eisenoxyd und Tonerde verunreinigt sind, wegen zu großen Säureverbrauchs nicht gut verwenden, er ist also hauptsächlich auf Knochenasche angewiesen. Die hohe Erhitzung und das Abdestillieren des Phosphors kann nur in kleinen Retorten ausgeführt werden, deren jede nur 0,5 bis 1 kg Phosphor liefert und die starkem Verschleiß unterliegen.

Der Wöhler-Prozeß arbeitet ohne Schwefelsäure, das bedeutet einen großen Vorteil vor dem Pelletier-Verfahren. Er besteht darin, daß man Trikalziumphosphat mit Kieselsäure und Kohle behandelt.

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 + 10\ C = 6\ CaSiO_3 + 10\ CO + 4\ P$$

Er gestattet also, im Gegensatz zum Pelletier-Verfahren, theoretisch den ganzen im Ausgangsmaterial enthaltenen Phosphor, praktisch, doch etwa 80—90% desselben herauszubringen. Aber die ersten Phosphormengen beginnen erst bei 1200 Grad überzugehen, bei 1300 Grad wird die Reaktion erst schneller und sie kann erst bei 1450 Grad beendet werden!

Diese Temperaturen waren früher schwer zu erreichen und die verwendeten, von außen arbeitenden Retorten widerstanden ihnen schlecht, sie wurden von den heißen Rückständen zu schnell angegriffen und unterlagen

einem so großen Verschleiß, daß das W o h l e r-Verfahren deshalb nicht gut verwirklicht werden konnte [1])

Das Jahr 1891 bildete einen Wendepunkt in der Geschichte der Phosphorfabrikation. In diesem Jahre versuchte R e a d m a n n (nach dem Patent von P a r k e r , R o b i n s o n und R e a d m a n n) zuerst die W ö h l e r sche Reaktion im elektrischen Ofen durchzuführen, die Erfolge waren so gute, daß die E l e c t r i c a l C o n s t r u c t i o n C o r p o r a t i o n die Fabrikation in Wadnesfield (England) aufnahm und dies verhalf dem W o h l e r-Verfahren zum Siege. Seit dem Jahre 1893 wurde das Verfahren industriell ausgeübt; 6 Jahre danach, also schon 1899, wurde bereits die Hälfte des Phosphors elektrisch erzeugt, und gegenwärtig wird Phosphor wohl nur mehr auf diesem Wege und im elektrischen Ofen gewonnen. Das elektrothermische Verfahren hat das alte P e l l e t i e r-Verfahren praktisch also vollständig verdrängt.

1. Ofenkonstruktionen.

Die E l e c t r i c R e d u c t i o n Co., welche die angeführten Patente erwarb, arbeitete zunächst mit dem Flammenbogenofen [2]) nach R e a d m a n und P a r k e r. Sie verwendete 500 HP. und konnte damit 86% des Phosphors aus dem Rohmaterial (Phosphorit, Sand und Kohle) gewinnen. Als Energiequelle diente Wechselstrom, er wurde zunächst durch einen Heizwiderstand (einen dünnen Kohlestab) geschickt, um den Prozeß einzuleiten, dann wurde durch Auseinanderziehen zweier darüber durch Stopfbuchsen eingeführter Elektroden ein Lichtbogen in dem niederen Schachtofen (Abb 95) inmitten der Beschickungsmischung erzeugt, er brachte dieselbe sehr rasch zur Reaktion

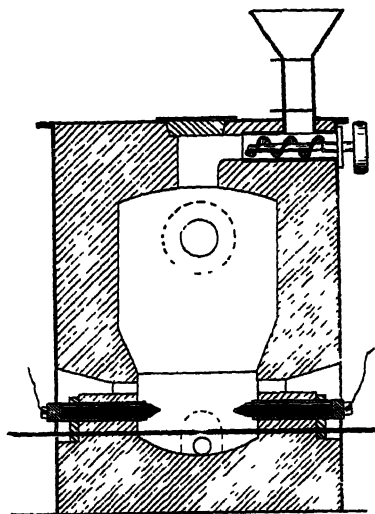
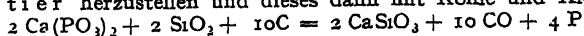



Abb 95

Die Reaktion ließ sich aber so nicht immer klaglos durchführen, man hatte es nicht gut in der Hand, ihren Verlauf nach Belieben zu regeln, zeitweise wurde sie äußerst stürmisch, dann wurde wohl auch Beschickungsmaterial mit dem Phosphor aus dem Ofen gerissen, verringerte man jetzt die Stromstärke, so war das richtige Maß hierfür nicht leicht zu finden, eine zu geringe Abkühlung half nicht, eine zu starke Abkühlung brachte aber neue und erhebliche Schwierigkeiten Der Lichtbogen verunreinigte die Phosphordämpfe (zum Teil infolge der damals noch geringen Qualitäten der Elektrodenkohlen, zum Teile auch infolge Zerstäubung und Zerblasen) mit

---

[1]) Eine Kombination beider Verfahren besteht dann, erst Kalziummetaphosphat nach P e l l e t i e r herzustellen und dieses dann mit Kohle und Kieselsäure nach:

$$2\,Ca(PO_3)_2 + 2\,SiO_2 + 10\,C = 2\,CaSiO_3 + 10\,CO + 4\,P$$

weiter zu behandeln

[2]) D R P 55 700 Z angew Chem IV 269 (1891)

Kohlenstaub, oft in solchem Maße, daß die Ableitungen verstopft wurden. Brachte man das Reaktionsgemisch gepulvert zur Anwendung, so wurde ein großer Teil fortgeblasen, enthielt es größere Stücke, so wallte es oft auf. Der Phosphor war nicht immer leicht zu kondensieren, von verunreinigenden Phosphorverbindungen zu trennen usw.

Um den Prozeß leichter führen zu können, ging man daher bald vom Lichtbogenofen ab und verwendete eine Widerstandserhitzung nach einer Konstruktion von Gibbs[1]).

Obwohl dieser Ofen heute nicht mehr in Verwendung zu stehen scheint, verdient er es, hier näher besprechen zu müssen, weil er der erste war, mit welchem man in der Phosphorfabrikation dauernd gute Erfolge erzielt hat und auch, weil er das einzige Beispiel für einen Strahlungsofen mit reiner indirekter Widerstandserhitzung bildet, welcher technisch verwendet wurde.

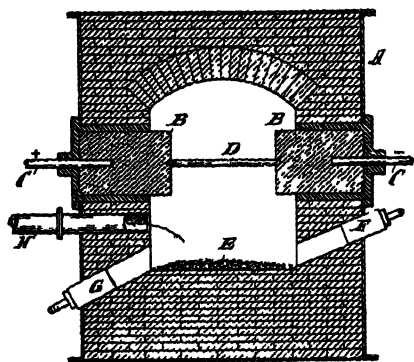



Abb. 96.

Die Konstruktion dieses Ofens geht aus der Abb. 96 hervor. Er stellt eine geschlossene, gemauerte Kammer vor, durch deren Wände an zwei (bzw. vier, oder sechs) gegenüberliegenden Stellen eingebaute Kohleblöcke *B* in das Innere reichen. Diese Kohlenblöcke sind etwa in mittlerer Höhe der Kammer angeordnet und sie werden durch je einen Kohlestab (oder Graphitstab) *D* elektrisch miteinander verbunden. Der Strom, welcher den Blöcken *B* durch die Kontakte *C* zugeführt wird, erhitzt den Stab *D* zur Weißglut und dieser bestrahlt das auf dem Boden der Kammer liegende, unbedeckte Reaktionsgemisch *E*, welches durch die Öffnung *F* eingebracht werden kann. Der Schlackenrückstand wird bei *G* abgelassen, bzw. abgestochen.

Um die Strahlung auf das Beschickungsmaterial zu konzentrieren, wird die Decke der Kammer gewölbt. Der Erhitzungswiderstand kommt mit dem Reaktionsgemisch gar nicht in Berührung, er hält die Phosphordämpfe aber heiß und verhindert ihre vorzeitige Kondensation. In Gasform entweichen diese durch das Rohr *M* und sollen durch Einleiten in Kupfergefäße, die mit Wasser gefüllt gehalten wurden, kondensiert worden sein.

Als Beschickungsmaterial dient ein Gemisch von 100 Teilen Phosphorit mit 50 Teilen Sand und Kohle. Der Betrieb läßt sich kontinuierlich führen, denn die Beschickung kann periodisch zu-, die Schlacke periodisch abgezogen werden, ohne daß man den Strom dazu zu unterbrechen braucht.

Die Öfen haben eine Stromkapazität von 50 HP., die Materialausbeute beträgt etwa 80%, der Rest des Phosphors geht als Silikophosphorsäure, Eisenphosphid usw. in die Schlacke und wird verloren gegeben. Ein 50 HP.-Ofen liefert etwa 75 kg Phosphor in 24 Stunden.

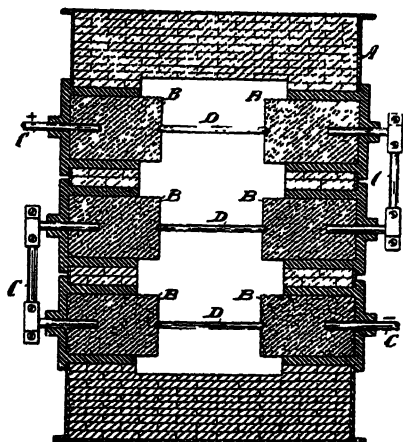
Wie sich die Öfen dadurch vergrößern lassen, daß man mehrere Heiz-

---

[1]) D. R. P. Electric Reduction Co. 107 736, 112 832.

widerstande in einer Kammer vereinigt, ist auf Abb. 97 dargestellt. Diese Widerstande schaltet man vorteilhafterweise in Serie. Bei Parallelschaltung wäre eine gleichmaßige Belastung der einzelnen Stabe schwer zu erreichen. Die Haltbarkeit der Widerstandskohlen soll eine gute, ihre Lebensdauer eine lange gewesen sein

Abb 97.

Die Oldbury-Electric-Chemical Co , welche von der Firma Albright & Wilson an den Niagarafallen errichtet worden ist, hat 6 derartige Öfen in Betrieb gehabt und sie konnte mit denselben jahrlich rund 150 Tonnen Phosphor erzeugen. Wenn sie aber auch den Gibbs-Ofen durch viele Jahre verwendet hat, scheint sie denselben spater doch durch Lichtbogenofen nach der Konstruktion Irvines ersetzt zu haben, wie denn gegenwartig alle Phosphorfabriken anstatt der zuerst benutzten Öfen mit Heizwiderstand, solche vom Typus der Lichtbogenofen gebrauchen, die freilich nicht als eigentliche Lichtbogenofen betrieben werden, sondern, wie die meisten dieser Art, eine Kombination der Lichtbogenerhitzung mit der Widerstandserhitzung bilden.

Die nicht allzuhohe Temperatur, von etwa 1400—1450 Grad, welche fur die Reaktion mindestens erforderlich ist, macht an und fur sich die Verwendung eines Lichtbogens ja nicht notwendig, das bewies schon die Funktionsweise des Gibbs-Ofens, auch sind im Vorhergehenden schon Beispiele beschrieben worden, bei welchen viel hohere Temperaturen in Widerstandsofen erhalten werden konnten, aber in allen diesen Öfen wird ein Heizwiderstand verwendet, der seine Form wahrend des Betriebes kaum verandert. Andererseits ware die Herstellung extremer Temperaturen fur den chemischen Prozeß ohne Nutzen. Der Vorteil hoherer Temperaturen liegt aber nachst der Reaktionsbeschleunigung darin, daß der Lichtbogen aus dem Reaktionsgemisch rasch eine Schlacke erschmilzt, die, wie die Erfahrung gelehrt hat, hinreichendes Leitungsvermogen besitzt, um weiterhin die Rolle des Heizwiderstands und Leiters zwischen den Elektroden des Ofens zu ubernehmen Die heute in Gebrauch stehenden Phosphorofen verwenden deshalb den Lichtbogen eigentlich nur, um den Prozeß einzuleiten. Ist er in Gang gekommen, dann tritt von selbst Widerstandserhitzung, an Stelle der Lichtbogenerhitzung, oder wenigstens neben der Lichtbogenerhitzung.

Der Irvine-Ofen[1]), einer der ersten dieser Art, welcher sich praktisch bewahrt hat, besteht, wie die beistehende Abb 98 erkennen laßt, aus einer gemauerten, vorzugsweise außen durch Eisenblech geschutzten Kammer, welche innen mit einem widerstandsfahigen Material 3 ausgefuttert ist. Zur Herstellung dieses Ofenfutters verwendet man am liebsten Kohle, in

---

[1]) Brit. Pat. 13 032 (1901).

Platten- oder Blockform, die Fugen fullt man mit einer Paste oder einem Kitt aus, dessen Grundsubstanz Kohle- oder Graphitpulver bildet und bei welchem Bindemittel wie Teer, Pech od. dgl. geeignet befunden wurden.

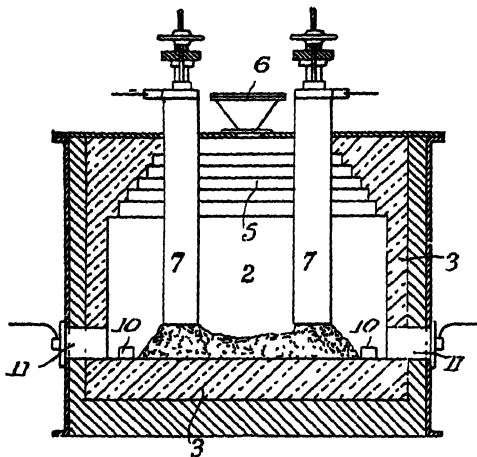



Abb. 98

In ihrem oberen Teil ist die Kammer durch eine Wolbung begrenzt, welche den Querschnitt nicht vollig abschließt, sondern genügend Raum offen laßt, daß die Elektroden 7, ein Trichter 6 zum Einfuhren des Materials usw durch einen aufgesetzten Deckel in das Innere der Kammer eingefuhrt werden konnen

Um den Prozeß einzuleiten, wird mittels eines auf den Boden der Kammer eingefuhrten Einsatzes der Kontakt zwischen den parallelen vertikalen Elektroden 7 in der Art hergestellt, wie es die Figur darstellt. Beschikkungsmateriel mit genugendem Zusatz von granuliertem Koks, oder granulierter Koks, welcher mit Reaktionsgemisch bedeckt wird, dient am besten diesem Zwecke Sobald der Boden der Kammer mit Schlacke uberdeckt ist, ubernimmt diese die Leitung. Dieses erste Erschmelzen gelingt nicht in allen Fällen durch bloße Widerstandserhitzung, sondern es erfordert manchmal die Herstellung kleiner Lichtbogen Sobald genugend Schlacke vorhanden ist, beginnt der Umsatz ein geregelter zu werden, man leitet dabei den Heizstrom entweder von einer Elektrode 7 durch die Schlacke zur andern Elektrode 7, oder auch von beiden Elektroden 7 (welche dann an denselben Pol zu schließen sind), durch die Schlacke und durch das Reaktionsgemisch unter der Schlacke zum Boden der Kammer, welcher ja aus leitender Kohle besteht und durch die Kontaktverbindungen 11 an den andern Pol der Stromquelle geschlossen werden kann

Der Phosphor entweicht in Gasform aus dem Ofen durch einen (auf der Abbildung nicht sichtbar gemachten) seitlichen Stutzen In dem Maße, in welchem die Reaktion ihren Fortgang nimmt, wird frisches Reaktionsgemisch, das soweit zerkleinert ist, daß die grobsten Teile durch ein Sieb mit 16 Maschen auf den Zoll durchfallen, durch 6 eingetragen, dabei steigt das Niveau der Schlacke allmahlich, sie wird deshalb zeitweise durch Öffnungen 10 abgelassen Da die Temperaturen so hoch gehalten werden, daß die Schlacke wahrend des Betriebes stets leichtflussig bleibt, bereitet das Abziehen derselben keine Schwierigkeiten, ein Abstechen (das beim Betriebe des Gibbs-Ofens zeitweise vorgenommen werden mußte), ist niemals erforderlich Der Betrieb der Öfen ist relativ einfach geworden, die Einheiten konnen großer bemessen werden.

Eine ahnliche Ofenkonstruktion, welche von der Anglo-American Chemical Co benutzt wurde, beschreibt F. J. Machalske[1]).

---

[1]) Electrical World and Engineer XXXVII, 360.

Der Ofen hat einen Kohleboden von 30 · 44 cm Bodenfläche, welcher die eine Elektrode bildet, die andre wird durch eine vertikal durch die Öffnung in der Decke herabhangende Kohlenelektrode von 2,4 m Länge und 10 cm Dicke gebildet. Die Seitenwände sind innen mit gebrannter Magnesia ausgefüttert, die übrigen Teile des Ofens bestehen aus feuerfestem Ton und Ziegeln. Die Beschickung wird von oben eingeführt, der Überschuß der beim Betrieb gebildeten Schlacke fließt seitlich ab, der Phosphor wird unter Wasser kondensiert. Zur Herstellung eines Kilogramm Phosphors werden angeblich 4,7 HP.-Stunden verbraucht. (Nach anderen wahrscheinlicheren Angaben 6—7 KW-Stunden.) 1900 standen 2 solche Öfen in Betrieb, das Anheizen

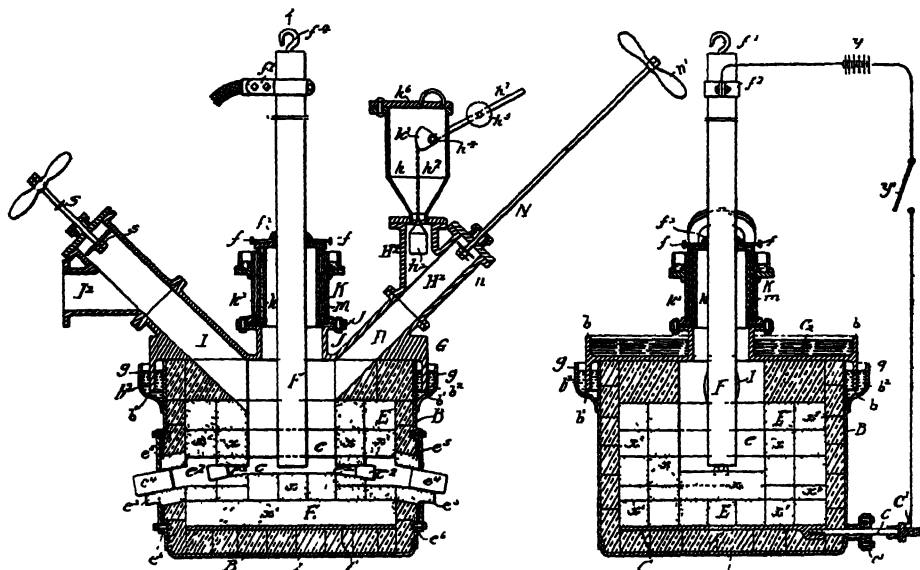



Abb. 99

nahm nur eine Viertelstunde in Anspruch. Die Öfen konnten etwa 120 Tonnen im Jahre leisten, sie wurden aber nicht voll ausgenutzt.

Die Firma Albright & Wilson erzeugte im Jahre 1915 bereits 500 Tonnen Phosphor auf diesem Wege.

Die American Phosphorus Co. verwendet einen ähnlichen, auf Abb. 99 abgebildeten Ofen, welcher von Gilbert Landis[2]) konstruiert wurde und erzeugt damit 75—100 Tonnen pro Jahr.

Ein Metallgehäuse *B* ist mit einem Futter aus glasierten, oder unporösen Ziegeln *A* ausgekleidet, als Bindemittel und um die Fugen auszufüllen verwendet man dabei ein Gemisch von Asbestpulver mit Natronwasserglas. Über diese Auskleidung kommt noch ein zweites Futter *F* aus zwei Lagen von Kohleblöcken, oder Kohleziegeln. Die leitende Bodenplatte *C* wird durch Stromleiter c mit den Kontaktanschlüssen c verbunden.

Das Ofengefäß wird oben durch einen abhebbaren Deckel *G* mit übergreifenden Rändern *b* verschlossen. Der Verschluß wird durch Wasser noch

[2]) U. S. A. Pat. 842 099.

weiter gesichert, welches auch vorteilhafte Kühlwirkung ausübt. Verschiedene Stutzen gestatten es, die für den Betrieb notwendigen Teile dicht in den Ofen einzuführen: durch den geneigten Stutzen *H* wird das Material mittels Fülltrichter *h* eingetragen, durch die, symmetrisch nach der andern Seite geneigte Ableitung I wird das gebildete Gas abgezogen. *F* ist die Kohlenelektrode, deren Stellung durch die stopfbuchsenartig gebildete Vorrichtung *K*—*M* reguliert werden kann, ohne daß Dämpfe austreten

Während Abb. 99 einen Landis-Ofen darstellt, welcher mit einer vertikalen Elektrode ausgerüstet ist, zeigt Abb. 100 wie er für die Aufnahme zweier vertikaler Elektroden gebaut werden kann

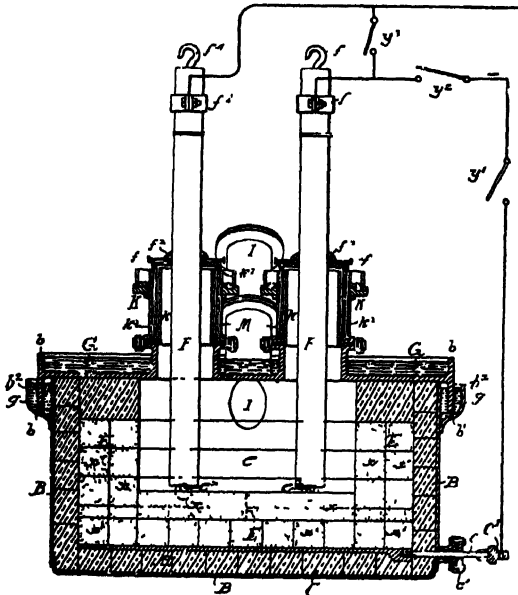



Abb 100

Das Reaktionsgemisch wird nach Landis[1]) nicht, wie gewöhnlich in grobkörniger, oder klumpenförmiger Zerteilung, sondern in Brikettform der Behandlung im elektrischen Ofen unterworfen Dazu wird jedes der Ausgangsprodukte Phosphat, Sand, Kieselsäure, bzw Quarz oder Quarzsand und Koks für sich zerstoßen und (vorzugsweise in Drehofen) bei Rotglut kalziniert Jedes der so vorbereiteten Bestandteile wird nun für sich fein gemahlen, und durch ein Sieb mit 80 Maschen gesiebt, sie werden dann getrennt gewogen und in einer mechanischen Vorrichtung innigst vermischt, endlich mit geeignetem Bindemittel zu kleinen, länglichgeformten, 1 Zoll langen Briketts gepreßt. Wendet man Teer oder wasserhaltiges Bindemittel an, so sind die Briketts vor ihrer Verwendung noch zu trocknen

Die Phosphorentwicklung ist bei der Verwendung dieser Briketts eine ruhige und gleichmäßige, das Beschickungsmaterial hat überall und während des ganzen Prozesses die richtige Zusammensetzung, es braucht nicht befürchtet zu werden, daß etwa lokal ein Mangel an Kohlenstoff auftritt, der bei weniger feiner Durchmischung eintreten kann und dann dazu führt, daß der Kohlenstoff aus der Ofenwand genommen und diese dabei angefressen wird.

Die Schlacke wird alle 3—4 Stunden abgestochen

Man soll nach dieser Arbeitsweise ein reineres Produkt bei niedrigerer Arbeitstemperatur (2700 gegen 3500 Grad Fahrenheit entspr 1800 bzw. 2300 Grad Celsius) erhalten.

---

[1]) U S A Pat. 859 086

Eine größere Anlage hat auch die Chemische Fabrik G r i e s h e i m - E l e k t r o n in Betrieb. Sie hat sich dieselbe auf Grund eigener Versuche während des Krieges aufgebaut. Soviel ich darüber orientiert bin, handelt es sich dabei um Einphasenofen, welche aus einem luftdicht abgeschlossenen, schachtartigem Aufbau bestehen, durch den von oben her eine prismatische Kohlenelektrode in wassergekühlter Fassung hineinragt. Als zweite Elektrode dient eine in den Ofenboden eingestampfte Boden-Kohle-Elektrode.

Die T. G. schlägt vor, dem Reaktionsgemisch Bauxit, Tonerde od. dgl. zuzuschlagen, um die Ofenrückstände zur Herstellung eines Zementes zu verwenden[1].

Beim P e l l e t i e r - Verfahren ließ sich der Phosphordampf immer und ohne Schwierigkeiten unter Wasser kondensieren, beim W ö h l e r - Prozeß, welcher durchwegs, und ganz besonders bei seiner Durchführung im elektrischen Ofen, viel heißere Phosphordämpfe liefert, befriedigt diese Absorption nicht immer, besonders dann nicht, wenn die Phosphordämpfe durch fremde Bestandteile, durch Phosphorverbindungen usw. verunreinigt sind. Man tut dann gut daran, die Kondensation auf trockenem Wege in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchzuführen. Hierzu ist freilich eine umfangreichere und kompliziertere Apparatur erforderlich. Man erhält dabei aber besseres Produkt und verringert die Verluste an Phosphor, denn Verluste an Phosphor entstehen leicht dadurch, daß die Dämpfe sich gern mit kleinen, flüssigen oder festen Partikeln anschwängern, welche unabsorbiert weitergerissen werden, sie reagieren auch, wenn sie zu heiß sind, leicht mit dem Wasser. Fremdes Gas, insbesondere das bei der Reaktion entstehende Kohlenoxyd, welches die Phosphordämpfe verdünnt, erschwert nicht nur die Kondensation, kann auch eine Verflüchtigung schon kondensierten Produktes beim Durchstreichen durch das Wasser herbeiführen usw. Die trockene Kondensation, welche eine langsamere, allmähliche Trennung der einzelnen Bestandteile ermöglicht, schaltet diese Verlustquellen zum größten Teile aus und liefert günstigere Resultate. Sie dürfte heute von beiden, die bei weitem überlegene Arbeitsmethode der Kondensation bei der elektrischen Phosphorgewinnung sein.

Die Abb. 101 stellt eine Anlage dar, wie sie von der C o m p a g n i e é l e c t r i q u e d u P h o s p h o r e , B i l l a u d o t & C i e , P a r i s , für diesen Zweck geschaffen worden ist[2]. Die Phosphordämpfe, welche im elektrischen Ofen *F* erzeugt werden, gelangen zunächst durch das Rohr *a* zu den Kondensationsapparaten. Um das Rohr *a* vor Verstopfungen durch vorzeitige Kondensation usw. zu schützen, ist es mit der Vorrichtung *b* ausgestattet, dank welcher ein Flügelkörper *b'* mittels einer auf eine Trommel aufgerollten Kette nach Bedarf auf und nieder bewegt werden kann, um eventuelle Verstopfungen zu beheben. Der eigentliche Kondensationskörper besteht aus zwei Röhren *D* und *F*, deren Querschnitte zweckmäßigerweise gleich groß bemessen werden und welche durch ein System vertikaler Röhre *T* miteinander verbunden sind, die so weit gehalten sind, daß die Summe der Querschnitte aller *T*-Röhren den Querschnitt des Rohres *D* bezw. *E*

---

[1]) F. P. 616353.
[2]) D. R. P. 106498.

gleichkommt, so daß die Gase durch den Apparat streichen können ohne Querschnittserweiterungen oder -verengungen auf ihrer Bahn zu treffen.

So gelangen die Dämpfe, welche aus einem Gemisch von P und CO bestehen (nachdem sie die meisten mitgerissenen festen Substanzen im Oberteil des elektrischen Ofens oder im ersten Teile der Leitung absetzen)

Abb 101

im ruhigen Strome durch *D*, verteilen sich durch die Rohre *T* und streichen durch *f* nach *g* Auf diesem Wege kondensiert sich der Phosphor, Tröpfchen, mit festen mitgerissenen Substanzteilchen verunreinigt, setzen sich an den Wänden des Kondensators in flüssigem Zustande ab; denn diese Wände haben eine Temperatur von 50 Grad Von den Wänden fließen sie nach *h* ab und um einer Stockung dieser Bewegung entgegenzutreten, hilft man dadurch nach, daß man von Zeit zu Zeit etwa Kohlenoxydgas einbläst. Zu

diesem Zwecke dient der Kompressor *B* und der Behälter R, aus welchem dieses in *B* unter Druck gesetzte Gas durch ein System kleiner Röhren *t* an die gewollte Stelle hindurchgetrieben werden kann.

Das Restgas, welches *E* verläßt, besteht wesentlich aus Kohlenoxyd, dem fein suspendierte Phosphorteilchen noch beigemengt sind. Man führt es durch *g* in eine Reihe von (zweckmaßigerweise drei) Absorptionstürmen *G*, welche perforierte Platten in ihrem Innern aufnehmen, die große Beruhrungsflächen darbieten. Unter der Wirkung der Saugvorrichtung *A* durchstreicht das Restgas diese Türme und tritt darin mit Kupfersalzlösung od. dgl. in Beruhrung, welche ihm die letzten Phosphorreste entzieht. Der Rest, welcher fast ausschließlich aus CO besteht, gelangt zum Teil nach *B* und *K*, zum andern Teil wird es durch *A* in Verbrennungsvorrichtungen gefuhrt, der Überschuß entweicht durch *C*.

Die Verbrennungswarme des Kohlenoxyds wird dazu nutzbar gemacht, den gewonnenen Rohphosphor durch Destillation aus *H* zu reinigen. Zu diesem Zwecke stehen zwei Gefäße *H* zur Verfugung, welche, wenn nötig, unter mechanischer Nachhilfe abwechselnd gefüllt werden und die von festem Gemäuer eingeschlossen sind Die Erhitzung wahrend der Destillation erfolgt durch Kohlenoxydbrenner, welche in einem entsprechenden Heizapparat innerhalb des Gemauers angeordnet sind. Ein Rohr *m* bildet die Verbindung zum Kasten *L*, der zur Gewinnung des destillierten Phosphors dient und aus Bleiblech mit geneigtem Boden hergestellt ist. Er nimmt eine Bleiglocke auf, welche innen durch Wande unterteilt ist, die als Bewegungshindernis dienen. Wenn erforderlich, wird der Austritt des Phosphordampfes aus dem Destilliergefaß durch einen Gasstrom (Kohlenoxyd oder Kohlensaure) erleichtert.

Auch in anderen Werken befolgt man das Arbeitsprinzip, die aus dem Phosphorofen kommenden Rohgase in Kammern zu kondensieren, deren Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Phosphors gehalten wird, wendet aber noch besondere Maßregeln fur die Entstaubung an.

So leitet die I G. die Rohgase durch Flugstaubkammern, welche auf entsprechende Temperatur gehalten werden und mit einer Vorrichtung zur elektrischen Entstaubung ausgerustet sind, weil die Verluste an Phosphor ohne letztere zu großen Umfang annehmen, oder es werden statt der Flugstaubkammern Filterkammern (aber gleichfalls mit nachtraglicher elektrischer Entstaubung) verwendet, die man mit denselben Stoffen beschickt wie den elektrischen Ofen [1]).

Zur Entstaubung haben sich C o t t r e l l - Anlagen bewahrt, welche auch in Amerika mit gutem Erfolg in ausgedehntem Maßstabe verwendet werden.

2. Eigenschaften und Verwendung des Produktes.

Der im elektrischen Ofen erzeugte Phosphor zeichnet sich durch wesentlich hoheren Reinheitsgrad vor dem Phosphor aus, welcher nach dem alten Verfahren erzeugt wurde, vor allem enthalt er weniger Arsen, welches beim P e l l e t i e r-Verfahren zum Teil aus der Schwefelsäure stammt. Immerhin enthalt auch dieser Phosphor noch mechanisch beigemengte Verunreinigungen, Kohle, roten Phosphor, ferner geloste Verbindungen von Silizium, Kohlen-

[1]) D. R P. 435 357, 435 358, Brit. Pat 247 219 ex 1925, D. R. P. 443 285.

stoff und Arsen Man kann die mechanischen Beimengungen ziemlich gut durch Filtration des geschmolzenen Phosphors durch Filtersteine unter Dampfdruck, durch grober gepulverte Holzkohle usw entfernen (fruher filtrierte man meist durch Leder) Eine bessere Reinigung erzielt man aber durch Destillation (welcher man eine Filtration vorhergehen lassen kann), wenn der Phosphor mit großeren Mengen fester Beimengungen behaftet ist, was allerdings bei guter Leitung des elektrischen Betriebes nicht vorkommen soll).

Da der Schmelzpunkt des Phosphors bei 44,5 Grad, der Siedepunkt der Schmelze bei 290 Grad liegt ist die Destillation unschwer durchzufuhren, sie wird meistens in eisernen Gefaßen oder Retorten vorgenommen. Ist der destillierte Phosphor noch gelb, so kann man ihn durch Schmelzen unter Wasser, welches mit Kaliumbichromat und verdunnter Schwefelsaure versetzt ist, leicht nahezu farblos und klar erhalten

In den Handel kommt er meist in Form von Stangen, welche durch Eingießen in Glasrohren oder Messingrohren erhalten werden, selten in Form von Keilen, welche unter Wasser in verloteten Blechbuchsen versandt werden.

Durch lange Zeit fand der Phosphor seine Hauptverwendung in der Zundholzindustrie. Seitdem man bei der Fabrikation der Zundholzchen keinen weißen Phosphor mehr verwendet, wird er nur mehr zur Herstellung gewisser Legierungen, fur praparative Zwecke, militarische Zwecke (Fliegermunition, Raucherzeugung, Brandbomben usw), herangezogen, der uberwiegende Teil wird aber auf roten Phosphor und auf Phosphorverbindungen verarbeitet. Die Herstellung der letzteren gewinnt besonders fur die Dungerindustrie (Nitrophoska u dgl. m) immer großere Bedeutung und hat bereits ansehnlichen Umfang angenommen

Die Weltproduktion wurde 1924 blos auf zirka 3000 Tonnen geschatzt, sie ist seitdem auf ein Vielfaches davon gestiegen Der Preis betrug anfangs der 90er Jahre noch 100—120$ pro 100 kg, 1912 aber nur mehr 85—90 $, 1924 etwa 90—140 $

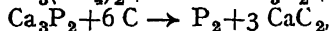
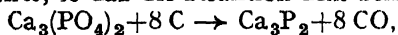
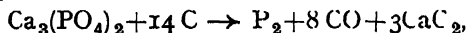
Phosphor wird in Amerika, England, Frankreich, Rußland, Deutschland (Griesheim, I G) usw hergestellt

3. Vorschläge anderer Herstellungsart und Gewinnung von Phosphorverbindungen.

Die Société Joudrin[1]) & Co, Hilbert und Frank[2]), Bradley und Jacobs[3]) haben es versucht Phosphate mit Kohle allein zu reduzieren und letztere dabei in solchem Überschusse zu verwenden, daß aus dem zunachst gebildeten Phosphid, Phospher neben Kalziumkarbid gewonnen werden sollte, so daß die Reaktion dem Schema entsprechen sollte.

$$Ca_3(PO_4)_2+8\,C \rightarrow Ca_3P_2+8\,CO,$$
$$Ca_3P_2+6\,C \rightarrow P_2+3\,CaC_2,$$

oder

$$Ca_3(PO_4)_2+14\,C \rightarrow P_2+8\,CO+3\,CaC_2,$$

um neben Phosphor noch ein zweites wertvolles Produkt zu gewinnen, und zwar etwa sechsmal soviel Karbid als Phosphor Wiewohl diese Karbidmengen,

[1]) Schweizer Patent 14 173 (1897).
[2]) D R P 92 838 (1895)
[3]) Brit. Pat. 10 290 (1898).

angesichts der kolossalen Produktion an diesem Produkt nur geringfügig bleiben könnten, würde der Prozeß eine Verbilligung bedeuten können. Das hergestellte Karbid könnte freilich kaum ohne weiteres zur Azetylenbereitung benutzt werden, weil ein nie sicher zu vermeidender Phosphorkalziumgehalt leicht zur Entwicklung von Phosphorwasserstoff führen könnte und das Gas selbstentzündlich machen würde[1]), man könnte das Karbid ohne durchgreifende Reinigung also nur für bestimmte andere Zwecke verwenden, bei welchen Phosphid bzw. Phosphorwasserstoff unschädlich und ungefahrlich bleiben würden.

Bradley[2]) wollte das Karbid bzw. den Phosphor in einem Lichtbogen kontinuierlich herstellen und das Karbid abstechen. Die Compagnie électrique du Phosphore versuchte es nach dem oben genannten Patente Joudrins bzw. Hilbert u. Franks Blockkarbid herzustellen, den Phosphor also in diskontinuierlichem Betriebe herzustellen, sie errichtete tatsächlich dazu eine Versuchsanlage in Chatelaine bei Genf. Nach Joudrin[3]) soll die Ausbeute dort 80% betragen haben, die Anlage wurde aber bald wieder außer Betrieb gesetzt. Welches die eigentlichen Gründe des Mißerfolges waren, ob die Beschaffenheit des Produktes, oder Schwierigkeiten in seiner Herstellung, ist nicht bekannt geworden.

Ein ahnlicher Prozeß ist von J. T. Morehead[4]) vorgeschlagen worden.

Peacock und die International Agricultural Corporation, New York gehen noch einen Schritt weiter[5]) und schlagen vor, das Verfahren so durchzufuhren, daß Phosphorit und Kohle in Gegenwart von Stickstoff erhitzt wird, um neben Phosphor, Zyanamid oder Zyanid zu liefern Die Resultate dieser Bestrebungen sind noch nicht bekannt geworden.

Andere Vorschlage, welche darauf hinzielen Phosphor durch Reduktion von Phosphorsaure zu gewinnen, erscheinen gegenwartig, da Phosphorsäure das teurere Produkt bildet, von vornherein als unokonomisch.

Phosphorsaure.

Immer wachsendes Interesse nimmt hingegen die Herstellung von Phosphorsaure (bzw von Phosphorpentoxyd) durch Verbrennung des im elektrischen Ofen hergestellten Phosphors oder durch Oxydation desselben mittels Wasserdampf in Anspruch. Diese Verfahren sind besonders wichtig geworden, seitdem man so hochwertige, stickstoff- und phosphorhaltige Volldunger wie Nitrophoska herstellt

Bis vor kurzem hielt man zwar die elektrische Herstellung fur zu teuer, als daß sie Aussicht haben könnte mit dem Superphosphatprozeß in Konkurrenz zu treten Die Ansicht der beteiligten Kreise scheint sich aber in den letzten Jahren grundlich geandert zu haben und heute schon scheinen die elektrischen Prozesse dem Superphosphatprozeß Boden abgewonnen zu haben.

Die Phosphorsaure soll nach dem D R P. 408 925 von Griesheim-Elektron durch Verbrennung des aus dem elektrischen Ofen abziehenden

[1]) Nach den Normen des deutschen Azetylen-Vereins darf der PH_3-Gehalt des Azetylens 0,04% nicht uberschreiten

[2]) Brit Pat 10290 (1898),

[3]) Z f. Elektrochemie III 551 (1896).

[4]) U S A. Pat 862 092 (1907) ubertragen auf Willson Laboratory Co.

[5]) U S A Pat. 1129 504, 1129 514. 1129 722

CO-haltigen Phosphordampfes mittels Luft durchgeführt werden, dabei soll aber nur so viel Luft verwendet werden, daß bloß der Phosphordampf verbrennt, das vorhandene CO aber unverändert bleibt. Letzteres kann gewonnen und verwertet werden.

Durch die Drosselung der zugeführten Luftmenge auf ein Mindestmaß und die damit zusammenhängende Beschränkung der Menge inerten Gases soll vor allem die an und für sich schwierige Kondensation des Phosphorpentoxyds erleichtert, die Nebelbildung verringert werden.

Liljenroth stellt Phosphorsäure (neben Wasserstoff) durch Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphor bei 550—700° bei Gegenwart von Katalysatoren her. Als Katalysatoren sollen dabei Metalle oder Oxyde der Metalle der 8 oder 6. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden (D.R.P. 409 344). Die I. G. hat dieses wichtige Patent erworben[1]). Die I. G. empfiehlt auch Kohle als Katalysator (D. R. P. 431 504).

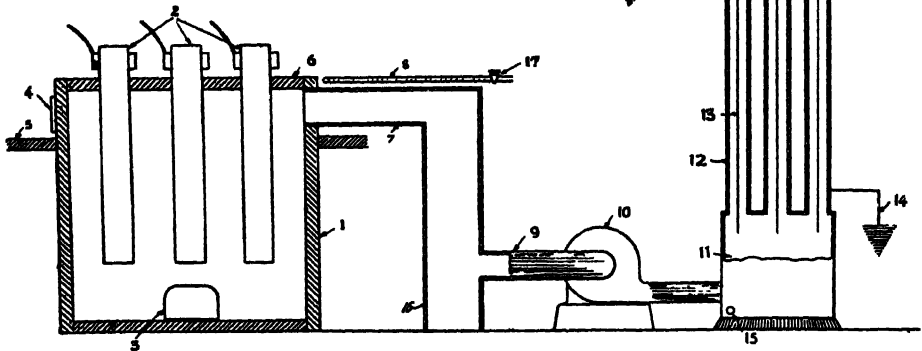



Abb. 102

Dem Vernehmen nach soll die I. G. planen, nicht weniger als 70 Tonnen Phosphor täglich in Piesteritz herzustellen, ihn in Tankwagen unter Wasser nach Wolfen (Agfa) oder Leuna zu senden und dort in Phosphorsäure zur Herstellung von Düngemitteln (Nitrophoska) überzuführen.

Im Gegensatze hierzu will Carothers[2]) Phosphorsäure unmittelbar aus dem elektrischen Ofen gewinnen, er verwendet dazu irgendeine Standard-Ofentype, deren Elektroden 2 (Abb. 102) etwa von oben eingeführt werden, das mit Abstichloch 3, Einfüllöffnung 4, Gasabzug 6 und 7 versehen ist und durch einen Kühlwasserregen 8 vor zu starker Erhitzung bewahrt wird.

Als Beschickungsmaterial dient eine Mischung von

500 lbs zerstoßenes Phosphaterz mit ca. 14% P,
200 „ Gußeisenspäne (borings),
135 „ Sand,
95 „ Koks.

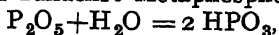
Um den Ofen in Gang zu bringen wird zuerst etwas (weniger wie 1000 lbs)

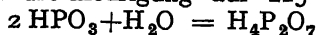
[1]) Das Liljenroth-Verfahren wurde zuerst in Amerika von der Phosphorus-Hydrogen-Corporation in Niagara-Falls erprobt und ausgeführt, dem Vernehmen nach, sollen auch die Muscle Shoals Werke seine Einführung planen.

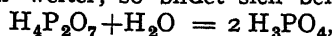
[2]) U. S. A. Pat. 1410 550 übertragen auf die Federal Phosphor Co.

kohlereicheres Gemisch zwischen und um die Elektroden eingeführt, den Stromdurchgang bei Beginn zu erleichtern, dann wird die Strombelastung sukzessive erhoht Sobald der Ofen 1000 Kilowatt aufnimmt, ist die Schlackenbildung genugend vorgeschritten, um die Stromleitung zwischen den Elektroden zu ubernehmen. Nun wird weiter Material eingetragen bis etwa zur Hohe von 5 und die Belastung wird nach und nach auf ca. 2000 KW gesteigert. Von da ab lauft der Prozeß gleichmaßig und kontinuierlich weiter, die Schlacke reicht vom Boden bis zum unteren Ende der Elektroden, Phosphoreisen wird zeitweise bei 3 entfernt und nachträglich von der anhaftenden Schlacke getrennt. Durch die Klappe 4 wird Luft wahrend des Prozesses uber die Schmelze mittels eines Ventilators 10 eingesogen und fuhrt den Phosphor in Phosphorpentoxyd uber, dieses gelangt mit dem Gasrest durch den Exhaustor zur elektrostatischen Entstauber-Fällvorrichtung 11 mit Steinzeugrohren 12, in welche isolierte Elektrodenrohre 13 mit Drahten 14 reichen. Die Phosphorsäure wird durch den Ausfluß 15 weggefuhrt

Bei 350° bildet sich zunachst Metaphosphorsaure

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3,$$

bei weiterer Temperaturerniedrigung auf 215° Pyrophosphorsaure

$$2\,HPO_3 + H_2O = H_4P_2O_7$$

Fallt die Temperatur weiter, so bildet sich bei 210° Orthophosphorsäure:

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2\,H_3PO_4,$$

welche bei noch tieferer Abkuhlung Wasser aufnimmt

Das Verfahren Carothers, welches von der Federal Phosphorus Co. ausgeubt wird, hat zu Anfang keinen großen Erfolg gehabt, was wohl auf die Art der Luftzuführung und auf die Schwierigkeit der Kondensation der entstehenden Dampfe zuruckzufuhren war Letztere Schwierigkeit ist recht bedeutend, sie hat allen derartigen Bestrebungen große Hindernisse in den Weg gestellt und bei der Ausbildung der Verfahren viel zu schaffen gemacht. Erst durch die Anwendung von Cottrell-Apparaten scheint sie praktisch uberwunden worden zu sein

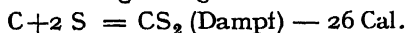
Im Gegensatz hierzu will Lang, Bitterfeld die so schwer zu verdichtenden Phosphorpentoxydnebel nicht in Cottrell-Anlagen niederschlagen, sondern in heißer Phosphorsaurelosung vollstandig losen Er laßt dazu die Phosphorflamme in einem mit Fullsteinen ausgesetzten Turm brennen, welche von oben her mit ca 50 prozent oder noch konzentrierterer Phosphorsaurelösung berieselt werden Durch entsprechende Einstellung des Sauredurchlaufes kann die Absorption so geregelt werden, daß man unten aus dem Turme 80—90 prozent. Phosphorsaure abziehen kann, ohne daß Phosphorpentoxydnebel entweichen.

Bei den neueren Verfahren hangt der wirtschaftliche Erfolg, wie man hört, aber nicht mehr bloß von der glatten Gewinnung des Phosphors oder der Phosphorsaure und der guten Kondensation der Nebel allein ab, sondern auch von den Nebenprodukten, welche man gewinnt (Wasserstoff, Kohlensaure) ganz besonders aber von der Verwertbarkeit der erhaltenen Schlacken im Ofen. Eine Reihe von Patenten handelt demgemaß von der Gewinnung von Schlacken, welche für Zemente verwendbar sind, andere beschreiben die Herstellung von Phosphiden (z. B. D. R. P. 359 301 Griesheim-Elektrons, 446 399 der I. G. usf).

Kapitel IV.

Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff wird bekanntlich durch Wechselwirkung von Schwefeldämpfen mit glühender Kohle, am besten Holzkohle (bevorzugt wird Buchenholzkohle), Koks usw. bereitet. Die günstigste Bildungstemperatur liegt in dem Temperatur-Intervall von 800—900 Grad, also bei Kirschrotglut. Darüber und darunter ist die Ausbeute kleiner. Wenn auch die Bildung unter geringer Wärmebindung erfolgt:

$$C + 2\,S = CS_2 \text{ (Dampf)} — 26 \text{ Cal.}$$

scheinen die Voraussetzungen dafür, daß die Herstellung auf elektrothermischem Wege besondere Vorteile bieten sollte, nicht ohne weiteres gegeben zu sein. F. R. Taylor hat aber durch die Tat bewiesen, daß dies doch der Fall ist, und obgleich sein elektrothermischer Prozeß eine Spezialität auf dem Gebiete der Anwendung elektrischer Energie geblieben ist und nur in einer einzigen Anlage verwendet wird, arbeitet diese doch seit nunmehr zwei Dezennien so gut, daß sie ein sprechendes Beispiel dafür gibt, daß die Anwendung elektrischer Heizung nicht ausnahmslos bloß auf jene Prozesse mit Vorteil anzuwenden ist, welche sich bei hoher Temperatur abspielen, sondern auch bei der Herstellung chemischer Produkte, welche bei mäßigen Temperaturen vor sich geht, in gewissen Fällen einen Fortschritt bedeuten kann.

Allerdings verfügt Taylor über ganz besonders billige Wasserkraft (etwa 7,50 $ pro Kilowatt-Jahr), da aber nur 1,5 HP-Stunden für die Erzeugung von 1 kg Schwefelkohlenstoff verbraucht werden und sich dieser Kraftverbrauch noch herabsetzen ließe, konnte die Fabrikation auch bei höheren Kraftpreisen eine rationelle sein, denn sie ist ungleich bequemer und glatter, als die in Europa noch allgemein geübte ältere Herstellungsart in Chamotte-Retorten mit Eisenhelmen. Wenn man diese, früher recht kleinen Retorten auch gegenwärtig in so großen Dimensionen herstellen und verwenden kann, daß sie eine Leistung von 500 kg Schwefelkohlenstoff in 24 Stunden pro Ofen erreichen, so sind diese Einheiten doch noch immer klein gegen die elektrisch erhitzten. Während letztere Betriebsperioden von eineinhalb Jahren und mehr durchhalten, ohne bei einer dann erfolgenden Unterbrechung viel mehr als eine Reinigung zu erfordern, unterliegt das Retortenmaterial einer raschen Abnutzung. Die Retorten aber zu reparieren, oder durch frische zu ersetzen, muß das umgebende Mauerwerk jedesmal eingerissen, dann wieder aufgebaut werden, was viele Umstände macht und zeitraubend ist.

Wie in anderen Fällen weist eben auch hier die Vereinigung der bisher in einer Summe von kleinen Einheiten ausgeführten Reaktion in einer großen Einheit Vorteile auf, besonders wenn diese eine große Einheit noch dazu bei

innerer Erhitzung wesentlich dauerhafter ist. Sie beansprucht kaum mehr Wartung wie eine kleinere Einheit und laßt sich rationeller betreiben.

So kommt es, daß sich die elektrische Heizung auch in diesem Falle als fruchtbar erwiesen hat, in welchem die Reaktionstemperatur relativ niedrig bleibt, und wenn dies auch großenteils auf die geschickte Anpassung der Ofenkonstruktion an die speziellen Erfordernisse zuruckzufuhren ist, welche Taylor in eigenartiger Weise zu realisieren verstand, so spricht dieser Erfolg doch fur die Moglichkeit, einer Ausbreitung der Elektrothermie auf eine ganze Reihe andrer Prozesse, welche bei äußerer Erhitzung nur in einer Summe kleiner Einheiten durchgefuhrt werden konnen und welche in einer, vielleicht nicht zu fernen Zukunft möglicherweise auf elektrothermischem Wege einheitlicher und rationeller durchgefuhrt werden konnten. Allerdings kamen hierfur in erster Linie wohl nur Produkte in Frage, welche in sehr großen Mengen hergestellt und in großen Posten und nicht in verzweigter Teilung abgesetzt werden, weil die Transportfrage die Zentralisierung der Produktion bei Produkten, die an vielen weit voneinander abliegenden Orten in kleineren Mengen gebraucht werden, meist unokonomisch erscheinen laßt, — ein Umstand, der gerade bei der Schwefelkohlenstoff-Herstellung vielleicht mit dazu beigetragen hat, daß die Bereitung in großen elektrischen Öfen vereinzelt geblieben ist, so gunstig sie auch in der Anlage des Erfinders in Penn Yan im Staate New York arbeitet

1. Ofenkonstruktion.

Schon die erste Konstruktion, welche Taylor ersann, arbeitete so zufriedenstellend, daß er seinen Ofen in der Folge nur mehr wenig veranderte, wenn auch eine Reihe von Patenten [1]) die einzelnen Etappen erkennen laßt, welche er durchlaufen hat

Der Ofen bietet das Bild eines großen Schachtofens, welcher sich nach unten absatzweise verbreitert, und dem von Absatz zu Absatz in eigenartiger Weise einige konzentrisch angeordnete Kammern angefugt werden, welche zur Aufnahme, zum Nachfullen und zum Weiterbefordern der einzelnen Materiale dienen

Der erste Ofen, Abb 103, erhielt seine Stromzufuhrung durch vier Elektrodenblocke *i*, *k*, *l*, *m*, welche in Kreuzform durch den runden Unterteil des Ofens horizontal eingefuhrt waren

Bei einer spateren Ofenform, Abb. 104, ist Taylor von der Verwendung starrer Stromtrager im Ofen abgegangen, er benutzt das Kohlenklein nicht bloß als Heizwiderstand, sondern auch als Trager der Stromzufuhrung

Im ubrigen sind die Unterschiede beider Konstruktionen so gering, daß beide einheitlich besprochen werden konnen

Der Ofen ist 12,5 m hoch, sein Unterbau, welcher den eigentlichen Heizraum bildet, ragt mit einem Durchmesser von rund 5 m etwa 3,5 m hoch uber den Boden auf, an ihn schließt sich nach oben ein schlankerer Mittelteil von

---

[1]) U S. A Pat 688 364, 702 117, 706 128, 805 501, 805 502, 871 971, D R P. 150 826, 150 980, 162 629, 172 167, Brit Pat 25 182 (1901), 16 556 (1902)

2,5 m Durchmesser und nahezu 5 m Höhe, welcher in einen verjüngten Oberteil übergeht, der sich noch nahezu 4 m hoch nach oben fortsetzt.

Aus feuerfesten Steinen aufgeführt, ist dieser Bau überall von einem starken Eisenmantel umgeben. Arbeitsbühnen sind im Ofenraum in vier verschiedenen Niveaus um ihn angeordnet. Zu ebener Erde an der Ofenbasis dient die Arbeitsstätte zur Regulierung, der abwechselnd mit je einem Pol der

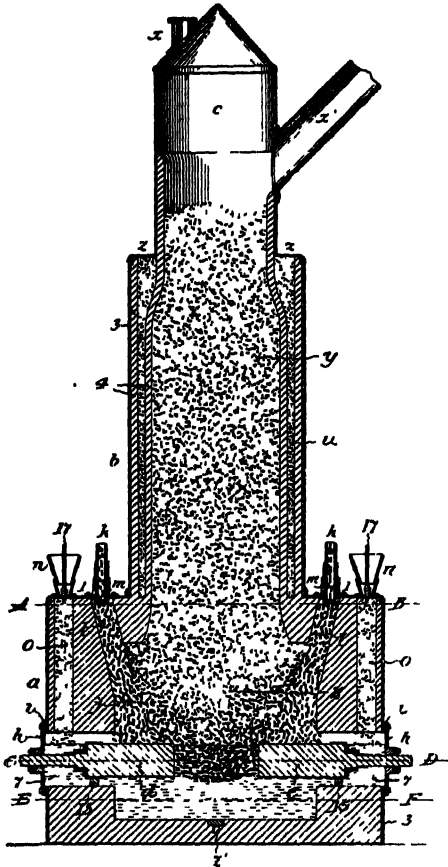



Abb. 103 a

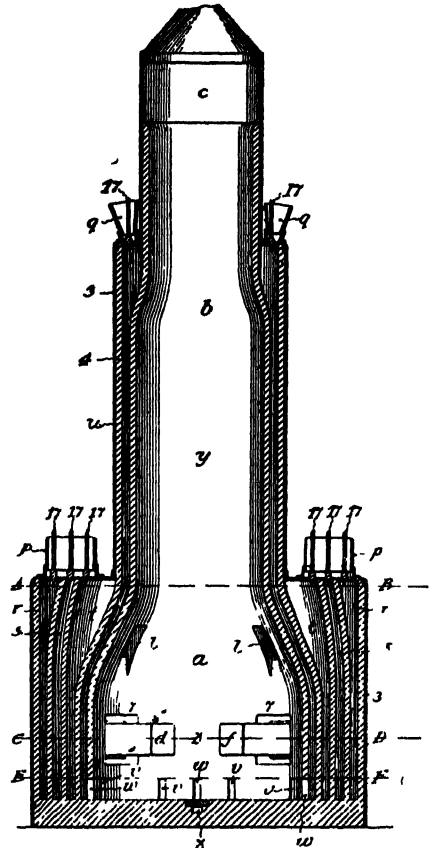



Abb. 103 b

Stromquelle verbundenen 4 Elektroden, welche durch Stopfbuchsen mit Asbest- und Glimmer-Isolation eingeführt sind, ferner ist ein Mannloch vorgesehen, durch welches man in längeren Zeitintervallen die Schwefelrückstände ausräumen kann.

Auf der Höhe des ersten Absatzes, also etwa 3,5 m darüber, dient eine Bühne dazu, in die Fülltrichter mit Ventilverschluß 17, welche rings um den Ofen verteilt sind, Kohle und Schwefel eintragen zu können. Auf der Höhe des zweiten Absatzes dient eine ähnliche Bühne zur Wartung der dort neuer-

dings angeordneten, ebenfalls wieder mit Ringkanalen in Verbindung stehenden Fulltrichter *q* fur Schwefel, und ganz oben wird Holzkohle durch *x* eingetragen, welche in den schachtformigen Mittelraum des Ofens *y* gelangt und diesen zum großten Teil ausfullt.

Die Leitung findet (ob man nun starre Elektrodenblöcke mit verwendet oder nicht) im eingeleiteten Betrieb durch die Schlacke und durch Bruchstücke von Bogenlichtkohlen statt, welch letztere, bei *n* (Abb 103 a) aufgegeben werden, durch isolierte Leitungen und Kanale *n* (Abb. 103 b) unten in die Mitte des Ofens gelangen und (zwischen den Elektroden) dort als Heizwiderstand wirken. Die von diesem Heizherd ausgestrahlte Warme ubertragt sich auf die darüber liegenden Kohleschichten und schmilzt den bei *q* und *z* eingetragenen Schwefel, welcher also in schon geschmolzenem Zustande in den Unterteil des Ofens gelangt.

Im Elektrodenofen sind, um die Elektrodeneinfuhrungen zu kuhlen und um Überhitzungen derselben vorzubeugen, noch besondere Kanale *v* vorgesehen, um geschmolzenen Schwefel an die Elektrodenenden gelangen zu lassen. Dadurch wird auch dafur gesorgt, daß stets genug flüssiger Schwefel in der Arbeitszone vorhanden sei.

Wenn auch die Bogenlichtkohle die hochste Erhitzung erfahrt, reagiert sie selbst doch nur langsam mit dem geschmolzenen Schwefel, sie verdampft aber denselben zum Teil und veranlaßt ihn, die daruberliegenden, zur Rotglut erhitzten Schichten von Holzkohle zu durchdringen, mit welchen er schnell und glatt in Reaktion tritt Die dabei gebildeten, heißen Schwefelkohlenstoffdampfe streichen beim Emporsteigen an den Holzkohlestucken entlang, welche den ganzen Ofenschacht ausfullen, heizen dieselben vor, indem sie ihnen ihren Warmeinhalt zum großen Teile abgeben, verlassen den Ofen durch das Abzugsrohr *x'* und werden von dort durch ein System von Luft- und Wasserkuhlern gefuhrt

Die Praxis des Betriebes, welcher beim ersten Anblick schwierig und kompliziert erscheinen mag, hat ergeben, daß die Aufrechterhaltung stabiler Arbeitsbedingungen sehr leicht ist, insbesondere hat man die Erfahrung gemacht, daß die Stromregulierung der Hauptsache nach, von selbst erfolgt. Steigt namlich in einer Phase des Betriebes die Temperatur im Heizherde etwas hoher, so bringt sie bald mehr Schwefel wie sonst zum Schmelzen Derselbe fließt ziemlich schnell abwarts, verringert die Stromleitung im Heizherd und wirkt also kuhlend Umgekehrt steigt, bei zu geringer Schwefelzufuhr die Temperatur im Heizherd und veranlaßt dadurch vermehrte Schwefelschmelzung, welche die Temperatur wieder auf ihr normales Niveau senkt. Dieser selbsttatigen Regulierung ist es wohl zuzuschreiben, daß T a y l o r bei seiner jungeren Konstruktion von der Verwendung fester Elektroden, deren Haltbarkeit ubrigens eine lange war, uberhaupt Abstand nahm. Um die Heizzone dabei nicht in unbeabsichtigter Weise uber großere Teile des Ofens auszudehnen, muß man nur dafur sorgen, daß die Leitung von den Kontakten bis zum Heizherde eine dauernd gute bleibt, was bei Verwendung fester Elektroden an und fur sich der Fall ist, bei Fortlassen der Elektroden aber durch Anordnung leitender, innen mit Kohle ausgekleideter, nach außen hin isolierte Metall-Kanale (4), welche die zusammengestampften Stücke von Bogenlichtkohle bis zum Heizherd fuhren, gewährleistet wurde. Man

ersetzte also die Elektroden eigentlich durch feststehende Leitungen, welche keinem Aufbruch unterworfen sind.

Der Ofen erfordert überraschend wenig Wartung, 3 Mann bei Tag, 2 Mann bei Nacht führen den ganzen Betrieb, bei welchem durchschnittlich 4 Tonnen Schwefelkohlenstoff in 24 Stunden gewonnen werden. Bei voller Belastung konnte der Ofen 10—12 Tonnen im Tage liefern und die erzielte Energieausbeute wäre eine noch günstigere, Kraftmangel verhindert es aber, ihn völlig auszunutzen, und so gewinnt man aus ihm 3 Tonnen bei niederem, etwa 5 Tonnen bei hohem Wasserstand in 24 Stunden mit 200—300 HP. Die Betriebsspannung beträgt etwa 60 Volt bei ca. 3500—4000 Ampère.

Man könnte vielleicht darüber staunen, daß man es überhaupt gewagt hat, einen so großen Ofen in Betrieb zu setzen, ehe man den Prozeß nicht vorher in Öfen kleinerer Dimensionen unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln erprobt hatte, denn eine, etwa bei Inbetriebsetzung erfolgende Explosion — (und an die Möglichkeit einer solchen wäre zu denken, wenn Schwefelkohlenstoff noch mit Luft gemischt der Erhitzung ausgesetzt wurde) — hätte katastrophal werden können. Taylor hat eine solche nicht befürchtet, weil bei der Inbetriebsetzung zunächst CO_2 gebildet wurde und der Schwefeldampf gleich in eine Atmosphäre gelangte, welche nur wenig Sauerstoff in einer überwiegenden Menge indifferenten Gases enthielt. Untersuchungen von Eitner[1]) haben aber dargetan, daß ein Ersatz von nur 12% des Sauerstoffes der Luft durch Kohlensäure dazu hinreicht, das explosivste der von ihm untersuchten Gase, bzw. Gasgemische nicht explosiv zu machen.

Abb. 104

Während des Betriebes konnte eine Explosions-Gefahr nur dann eintreten, wenn große Luftmengen in den Schacht, etwa durch Risse, welche sich in den Wänden der Öfen bilden sollten, einströmen. Solche Risse müssen aber bei halbwegs sorgfältiger Bedienung von außen bemerkt werden, noch ehe sie gefährlichen Umfang angenommen haben und gerade beim Taylor-Ofen, dessen Wandungen man trotz ihrer Höhe, dank der auf 4 Niveaus verteilten Arbeitsbühnen jederzeit in ihrem ganzen Umfang untersuchen kann, sind Schäden, welche auftreten sollten, schwer zu übersehen. Tatsächlich ist noch niemals, weder während des Betriebes noch beim Inbetriebsetzen von Öfen, welche nach längeren Zeiträumen zur Reinigung oder Reparatur eine Zeitlang stillgelegt worden waren, irgend eine beunruhigende Erscheinung aufgetreten. Die Haltbarkeit des Ofens soll übrigens eine sehr hohe sein, er wurde zeitweise bis 17 Monate hindurch ununterbrochen in Betrieb ge-

[1]) Habilitationsschrift München 1902 bei Oldenbourg.

halten. Die Reinigung von den Schlacken kann ohne Unterbrechung erfolgen. Bei dem Ofen neuerer Konstruktion, läßt man sie durch 17 (Abb. 104) unten seitlich abfließen.

Der Betrieb des neuen Ofentypus ist noch etwas einfacher, auch die Konstruktion ist übersichtlicher, die Isolierung der Stromzuführungsrohre, welche die, innen mit Kohle ausgelegten Metallrohre nach außen umkleidet, dient den eingeführten Materialien als Gleitfläche, der Ofen hat eine geringere Anzahl von Unterteilungen, die Regulierung erfolgt selbsttätig wie oben seitlich beschrieben.

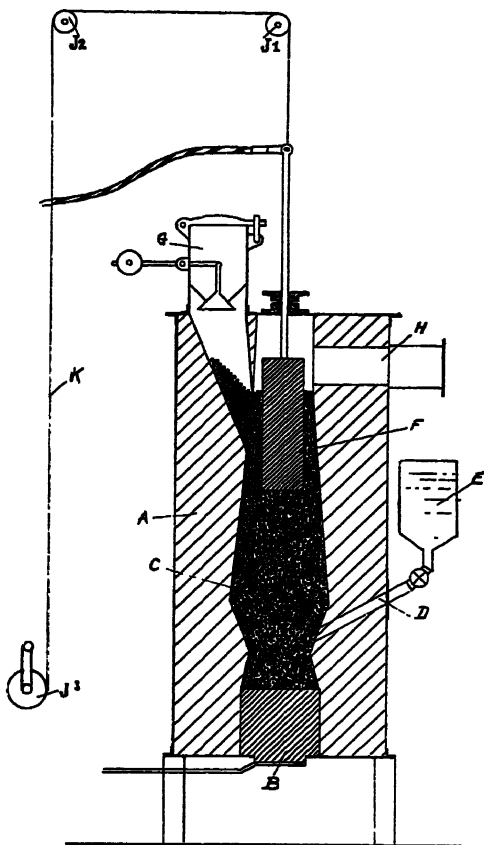
Auch die Atmosphäre bleibt im Ofenraum eine gute, schädliche Gase oder große Hitze sind darin nie aufgetreten, auch aus dem Schacht entwickeln sich keine schwefligen Gase od. dgl. in solchen Mengen, daß über Flurschaden, die sie etwa hervorgerufen hätten, jemals Klage geführt worden wäre.

Obgleich die elektrische Herstellung von Schwefelkohlenstoff vereinzelt geblieben ist, beweist das Brit. Pat. 174 040 (ex 1922) der Chemischen Fabrik G r i e s h e i m - E l e k t r o n , daß auch anderweitig zumindest Interesse für diese Fabrikationsweise vorhanden ist.

Abb. 105.

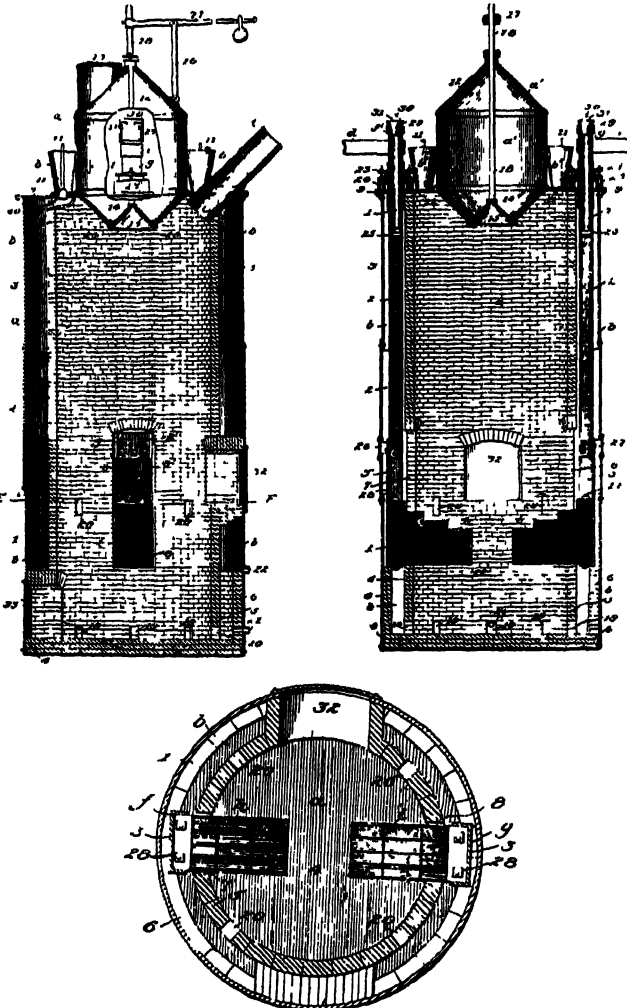
Der Ofen, welcher in dieser Patentschrift empfohlen wird, ist gleichfalls ein aus feuerfesten Ziegeln aufgebauter Schachtofen, doch sind die Elektroden in demselbem übereinander, die eine, nahe dem Boden, die andere etwa in mittlerer Höhe des Schachtes angeordnet (Abb. 105.) Die Boden-Elektrode *B* ist fest, die obere vertikal eingeführte Elektrode *F* ruht frei auf der Kohle-Beschickung auf und wird von Kohlestücken umgeben, welche man durch die Füllöffnung *G* einträgt. Die Rollen J_1, J_2, J_3 dienen zur Führung eines Kabels, mit Hilfe dessen man die Elektrode *F* heben und senken kann.

Im Gegensatz zu T a y l o r wird der Schwefel außerhalb des Ofens geschmolzen und bei *D* in den Ofen eingeführt. In einer tiefer gelegenen Zone ist der Ofenschacht verjüngt oder eingeschnürt, um dort die Reaktion zwischen Kohle und Schwefel herbeizuführen, denn die Bildungsgeschwin-

digkeit steigt rasch mit einer Temperatursteigerung an. Das Produkt entweicht bei *H* und wärmt auf dem Wege dahin, wie bei Taylor, die Beschickungskohle an.

Die Holzkohle, welche man verwendet, wird vorher bei 600 Grad kalziniert und leitet dann in heißem Zustande gut genug, um einen Betrieb mit ökonomischer Spannung zu gestatten, im kalten Zustand ist ihre Leitfähigkeit für die Inbetriebsetzung hinreichend.

Im Aufbau einfacher, wie der Taylor-Ofen dürfte die vorliegende Konstruktion mehr Bedienung erfordern und im Betriebe schwieriger zu regeln und zu warten sein. Ob er tatsächlich in Verwendung genommen wurde, ist mir nicht bekannt geworden.

Abb. 106.

Nach einem weiteren Patent der I. G. (D. R. P. 439 694) wird die Bodenelektrode als Sumpf ausgebildet, in dem sich die Schlacke ansammelt, nach dem Schweiz. Pat. 116 810 der I. G. soll die Beschickungskohle in einem elektrischen Ofen, der über dem Hauptofen angeordnet werden soll, entgast und unter Luftabschluß glühend in den Schacht des Hauptofens eingeführt, wobei das Austreten von Schwefelkohlenstoff durch den Vorofen verhindert werden muß.

Neuerdings will die Studiengesellschaft für Wirtschaft und Industrie Schwefelkohlenstoff in einem elektrischen Ofen mit zwei Erhitzungs-

zonen herstellen. In der unteren soll Schwefel verdampft, in der oberen Holzkohlen oder Kokskies auf 800—900° gehalten werden[1]).

Einen Ofen, welcher besonders fur die Ausführung in kleinen Dimensionen geeignet sein soll, aber nicht zur Ausfuhrung gelangt zu sein scheint, hat Taylor im U. S. A. Pat. 871 971 beschrieben (1907), Abb 106.

Er besteht aus einem gemauerten Schacht zylindrischer Form *a*, welcher von einem eisernen Mantel *1, 2, 3* in einigem Abstand umgeben wird. In den ringformigen Zwischenraum, zwischen Mantel und Schacht wird Schwefel durch verschließbare Öffnungen eingetragen. In geschmolzener Form tritt er durch die Öffnungen *19, 20* nach innen. Die Zuleitungen zu den Elektroden *h, i* sind hohl und werden mit Koksklein oder Stucken von Bogenlichtkohle beschickt Durch den Mitteltrichter *a'* wird Holzkohle, durch die kleineren Trichter *b'* wird Schwefel dem Ofen aufgegeben.

Einen elektrischen Ofen für die Schwefelkohlenstoff-Erzeugung mit Widerstandserhitzung beschreibt H. Schulz in den D.R P. 407 656 und 438 037.

2. Materialverbrauch, Reinigung und Verwendung des Produkts.

Als Rohmaterial verwendete Taylor anfangs sizilianischen Sekunda-Schwefel, spater Schwefel aus Louisiana[2]) und rechnete nach Haber[3]) auf 1 Tonne Schwefelkohlenstoff einen Verbrauch von 1 Tonne Schwefel, also mit einer Materialausbeute von rund 85%, ferner mit einem Aufbrauch an Holzkohlen von rund 24% vom Gewicht des erzeugten Produktes — (der theoretische *C*-Verbrauch betruge rund 16%).

Der Energieverbrauch ist nach Taylors Mitteilungen ziemlich gering, es lassen sich rund 5,5 Tonnen Schwefelkohlenstoff pro HP.-Jahr erzeugen, das entspricht also einem ungefahren Kraftverbrauch von 1,5 HP.-Stunden pro 1 kg Schwefelkohlenstoff, welche beim billigen Preise der Wasserkraft in Penn Yan nicht einmal 1 Cent an Kraftspesen fur ein Produkt ausmachen, dessen niedrigster Handelswert in den letzten 15 Jahren (die Preise schwanken innerhalb ungewohnlich weiter Grenzen) 15 Cents betragen hat, wahrend die höchsten Verkaufswerte ein Vielfaches davon erreichten. Die Kraftkosten sind bei so guter Kraftausnutzung also nicht allein ausschlaggebend fur die Rentabilitat. Sie durften auch bei teurerer Kraft nicht viel hohere sein, als die Spesen fur den Brennstoff beim alten Verfahren, bei welchem man mit weit geringerer Warmeausnutzung zu rechnen hat. Daß die Warmeausnutzung beim Taylor-Ofen tatsachlich eine gute, die Warmeverluste durch Strahlung und Leitung nur geringe sind, erhellt schon daraus, daß der Ofen von außen nur handwarm wird.

Der rohe Schwefelkohlenstoff enthalt noch freien Schwefel, ferner Schwefelwasserstoff und kleine Anteile schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Zu seiner Reinigung wascht man ihn mit Kalkwasser (zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs) und destilliert ihn ein- oder mehrmals,

[1]) D R P 440873

[2]) 1904 importierte Amerika noch 100 000 t Schwefel, 1905 nur mehr 70 000 t, im selben Jahre exportierte es schon Schwefel und bot ihn in Marseille mit 65 Lire (gegen 100 Lire fur sizilianischen) an Seit 1917 wird kaum mehr Schwefel nach Amerika importiert Die amerikanische Produktion an Schwefel reprasentierte 1905 nur 23%, 1917 schon 77% der Weltproduktion

[3]) Z. f. Elektrochem IX 399 (1903).

(eventuell über reines Pflanzenfett, welches übelriechende organische Verunreinigungen aufnimmt).

Chemisch reinen Schwefelkohlenstoff erhält man durch Destillation über Quecksilber und Trocknung mittels Chlorkalzium.

Die ausgedehnteste Verwendung dürfte der Schwefelkohlenstoff gegenwärtig bei der Herstellung von Viskose (durch Lösen von Alkalizellulose in Schwefelkohlenstoff) finden, die größtenteils zu Viskoseseide verarbeitet wird, seitdem dieses Kunstseideverfahren sich als den andern in mancher Hinsicht überlegen erwiesen hat Auch andere chemische Produkte werden aus Schwefelkohlenstoff erzeugt, von denen Diphenylthioharnstoff, Ammonrhodanat und Kaliumxanthogenat genannt seien

Ein weiteres Anwendungsgebiet findet Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel für Schwefel (von dem es etwa das gleiche Gewicht löst), ätherische Öle, Harze, Fette, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Kampher, Jod, Phosphor usw Es dient oft zur Entfettung (Olivenöl wird in manchen Gegenden Italiens damit gewonnen[1]), und vielfach in der Gummi-Industrie. Je nach der Art der Verwendung werden höhere oder geringere Ansprüche an seinen Reinheitsgrad, dem Grade, bis zu welchem ihm der unangenehme Geruch entzogen sein muß (der am vollständigsten durch umständliche Behandlung mit gewissen Metallsalzen beseitigt wird) usw , gestellt.

Eine wichtige Anwendung findet es als Desinfiziens und zur Schädlingsbekämpfung, vor allem zur Bekämpfung der Reblaus und sonstigen Ungeziefers

Die Preise für Schwefelkohlenstoff haben in den letzten 50 Jahren oft auf und ab geschwankt, 100 kg kosteten:

1889	25 Mk	(in Marseille 40 fcs)
1897 . .	27 „	
1900	60 „	
1917 . .	220 „	
1921	160 „	

Je nach dem Reinheitsgrade unterscheidet man Schwefelkohlenstoff, „technisch“, „gereinigt“ (frei von übelriechenden Bestandteilen) und „reinst“ (purissimum pro analysi) Die Preise der ersten zwei Sorten differieren voneinander nur um etwa 10—15%, die letzte Sorte ist wesentlich (50—100%) teurer.

[1]) In Mittel- und Süd-Italien dürften 2500—3000 t jährlich verbraucht werden. Die Snia Viscosa (Kunstseidenfabrik) in Turin hat eine Schwefelkohlenstoffanlage für eine Tagesproduktion von 5—6 t, eine andre Mailänder Gesellschaft eine ähnliche für 10 t im Tag errichtet (Chem Ind 1925 S 301). Der Umfang der Produktion Deutschlands ist nicht bekannt Die Schweiz führte 1925 1500 t, Frankreich 1926 832 t ein und 699 t aus Rußland, das über eine kleine Fabrik verfügt, führte 1925 über 1000 t ein

Kapitel V.

Kalziumkarbid.

Das Kalziumkarbid ist eines der wichtigsten, vielleicht das wichtigste der elektrothermisch hergestellten Produkte, und da es auch das erste ist, welches man in sehr großen Mengen auf diesem Wege erzeugte, ist die Entwicklung der elektrischen Öfen, insbesondere der Lichtbogenöfen mit kombinierter Lichtbogen- und Widerstandsheizung eng verknüpft mit der Entwicklung der Kalzium-Karbidindustrie. Letztere hat empfindliche Schwankungen mitgemacht. Nach einem hoffnungsvollen Beginn, anfangs der Neunzigerjahre und einem fast beispiellos raschen Aufschwung ging sie um 1900 einer Krise entgegen, welche sie erst nach vielfachen Anstrengungen überwand. Durch den Krieg gelangte sie in eine neue Phase, aus welcher sie erst nach und nach wieder in ruhiges Fahrwasser zurückfindet. Die Karbidfabrikation ist seit der Erzeugung des Kalziumzyanamids eben ein Faktor geworden, welcher in der Versorgung der Welt an gebundenem Stickstoff eine große Rolle spielt, welcher sich aber demgemäß auch je nach dem Stande der Dinge und den Marktverhältnissen anderer Stickstoffprodukte der jeweiligen Situation einfügen und anpassen muß, ein Ansporn dafür, diese Fabrikation immer mehr auszubilden, zu verbessern und ökonomischer zu gestalten.

A.

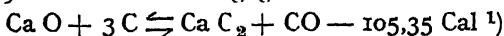
1. Bildungsweise.

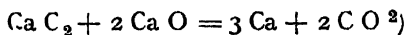
Zwar haben Davy[1]) und Wöhler[2]), ersterer bei der Kalziumherstellung, letzterer bei der Einwirkung von Kohle auf Zinkkalziumlegierung unreine Produkte erhalten, welche Wasser unter Azetylenentwicklung zersetzten, und die also Kalziumkarbid enthalten haben dürften, auch Winkler[3]) erhielt durch Reduktion von $CaCO_3$ mittels Magnesium verunreinigtes Kalziumkarbid. Borchers[4]) aber dürfte der erste gewesen sein, welcher Kalziumkarbid in ziemlich reiner kristallinischer Form durch Reduktion von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten hat Er erkannte aber die Bedeutung seiner Entdeckung noch nicht, beachtete das erhaltene Produkt weiter nicht und so gebührt Moissan[5]) neben Willson das Verdienst, zuerst seine Bildung beschrieben und eingehend untersucht zu haben. Unabhängig von Borchers und kurz nach ihm erhielt er es in seinem

---

[1]) Lieb. Ann XXIII, 144 (1836)
[2]) Ann d Chem und Pharm CXXV, 120 (1863)
[3]) Ber. XXIII, 120 (1890)
[4]) Z. f. Elektrochemie 1902, 349 Elektrometallurgie, 2. Aufl, 84
[5]) Compt. rend. CXVII 679, CXVIII, 501 (1894).

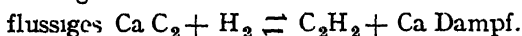
elektrischen Ofen durch Erhitzen von Kalk mit Kohle unter Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt, seinen ersten Bericht erstattete er darüber im Dezember 1892. Die Umsetzung geht nach der Gleichung:

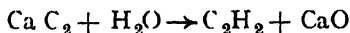
$$CaO + 3C \leftrightarrows CaC_2 + CO - 105{,}35 \text{ Cal}$$ [1]

vor sich. Er beobachtete dann weiter[2], daß Kalziumkarbid auch durch Auflösung von Kohle in geschmolzenem Kalziumoxyd entsteht, und daß Kalziumkarbid überschüssiges Kalziumoxyd zu Kalziummetall reduzieren kann:

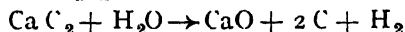
$$CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO$$ [2]

Die Darstellung von reinem Kalziumkarbid gelingt nach Moissan aus Kalziumhydrat, oder Kalziumnitrid mit Kohlenstoff. Nach Ruff[3]) auch durch Erhitzen von Kalziummetall mit Kohlenstoff im zugeschweißten oder auch im offenen Eisentiegel im Argonstrom. Eine kalziumreichere Verbindung mit Kohlenstoff konnte nicht hergestellt werden

In reinem Zustand stellt Kalziumkarbid eine farblose, durchsichtige kristallinische Masse vom spez. Gew 2,22 bei 18 Grad vor. Es ist in keinem bekannten Lösungsmittel unzersetzt löslich.

Es reagiert lebhaft mit allen Gasen (außer mit den Edelgasen), besonders bei erhöhter Temperatur Mit Wasserstoff tritt es bei 2200 Grad unter Bildung von Azetylen und Kalziumdampf in lebhafte Wechselwirkung unter Einstellung eines Gleichgewichtes

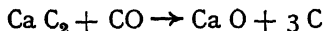
$$\text{flüssiges } CaC_2 + H_2 \rightleftarrows C_2H_2 + \text{Ca Dampf.}$$

Mit Wasser bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur stürmisch Azetylen:

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + CaO$$

über 250 Grad entsteht hingegen nach

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2C + H_2$$

Kohlenstoff in sehr fein verteiltem Zustande neben Wasserstoff

Billiter hat[4]) nachgewiesen, daß Azetylen in wäßriger Lösung die Eigenschaften einer, freilich außerordentlich schwachen Säure besitzt Das CaC_2 ist demgemäß als Ca-Salz des Azetylens aufzufassen (welches auch mit andern Metallen Ag, Cu, usw. Salze bildet)

Kohlenoxyd liefert bei 1700 Grad mit Kalziumkarbid, Kalziumoxyd und Kohlenstoff (letzteren gleichfalls in fein verteiltem, teilweise graphitischem Zustand)·

$$CaC_2 + CO \rightarrow CaO + 3C$$

Von 1100 Grad ab absorbiert es die letzten Spuren von Stickstoff unter Bildung von Cyanamid. Letzterer beginnt schon oberhalb 1200° langsam, von 1300° ab schneller zu zerfallen und gleichzeitig unzersetzt zu verdampfen.

---

[1]) Compt rend CXX, 682 (1895)

[2]) Compt. rend. CXXVI, 302, CXXVII, 917, XXXXIU, 136. Bull. soc. chimique (3) XXI, 921.

[3]) Z. f Elektrochemie XXIV, 363.

[4]) Wr. Akad. Ber. CXI (1902).

Der Dissoziationsdruck des Kalziumkarbids betragt

bei $1825^0 \pm 50^0$ 1 mm

„ $2500^0 \pm 50^0$ 1 Atmosphare

Der bei 2500 Grad und Atmospharendruck gebildete Dampf enthalt neben Kalzium maximal 4,5% Karbid Nach dem Verdampfen des Karbids bleibt Kohlenstoff als Graphit zuruck.

Kalziumkarbid ist ein starkes Reduktionsmittel, welches die meisten Metalloxyde, gegebenenfalls unter Bildung von Kalziumlegierungen zu reduzieren vermag, so die Oxyde von Pb, Sn, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Mo, Wo usw Bei der Reduktion entsteht ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

M o i s s a n [1]) hat Metalle, welche sich nicht mit Kohlenstoff verbinden, wie Pb, Sn, Bi aus ihren Oxyden durch schmelzendes Kalziumkarbid in Freiheit gesetzt Metalle, die sich mit Kohlenstoff verbinden, wie Al, Mo, Wo, Ti, Si lieferten dabei ihre Karbide

Mit P und As reagiert es bei hoherer Temperatur, mit Borsaure unter Bildung von Borid

Als es gelungen war, Kalziumkarbid im elektrischen Ofen zu erzeugen, fand man, daß es auch auf anderem Wege herzustellen ist, so bei der Weschselwirkung von Natrium mit Chlorkalzium und Kohlenstoff auf aluminothermischem Wege, aus Kalziumkarbonat und Holzkohle im Sauerstoffstrome bei großem Uberschuß an Holzkohle usw Fur die industrielle Herstellung kommt aber nur die Bildungsweise im elektrischen Ofen in Betracht

Sorgt man fur standige Entfernung des bei der Einwirkung von Kalziumoxyd auf Kohle neben Karbid gebildete Kohlenoxyds, so wird die Reaktion vollstandig, bleibt Kohlenoxyd in der Gasphase aber anwesend, so muß sich ein chemisches Gleichgewicht einstellen und da das System aus vier Phasen (CaO, C, CaC_2, Gas) und drei unabhangigen Bestandteilen besteht, so muß jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck des Kohlenoxyds entsprechen Bei hoherer Kohlenoxydkonzentration in der Gasphase muß sich CaO zuruckbilden, bei niedrigerem Druck muß sich Kohlenoxyd unter Karbidbildung entwickeln Ferner muß die Bildung von Karbid, da sie eine endotherme ist (die Bildungswarme wurden von F o r c r a n d [2]) bestimmt) bei Temperaturerhohung weiterschreiten, das Gleichgewicht muß sich also (Gleichung 1 S. 128) nach rechts verschieben Dies wurde experimentell von R o t h m u n d [3]) gepruft und bestatigt gefunden, er beobachtete hierbei, daß der Dissoziationsdruck bei 1620 Grad rund $^1/_3$ Atmosphare betragt[4]) (die Temperaturen wurden photometrisch gemesssen)

Bei tieferen Temperaturen hat R o t h m u n d umgekehrt beobachtet, daß sich Kalziumkarbid im Kohlenoxydstrome unter Bildung von Kalzium-

[1]) Compt rend CXXV 839

[2]) Compt rend CXX, 682 (1895)

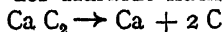
[3]) Z f anorgan Chem XXXI, 136 (1902)

[4]) Rothmund arbeitete in einem Kohlenrohre mit großem Uberschuß an Kohle, das Kohlenoxyd wurde dabei aus dem Sauerstoff der Luft gebildet und da nach $2\,C + O_2 = 2\,CO$ aus einem Molekul Sauerstoff zwei Molekule CO entstehen besaß das CO den doppelten Partialdruck des O_2 also ca. $^1/_3$ Atm

oxyd und Kohlenstoff wieder zersetzt, wie dies vorauszusehen war, die Reaktion ist also umkehrbar.

Arndt hat Rothmunds Versuche wiederholt und hat in ziemlich guter Übereinstimmung mit ihnen gefunden, daß sich Kalziumkarbid um 1600 Grad zu bilden beginnt.

Erst oberhalb 1600 bzw 1620 Grad wird also Kohlenoxyd unter Atmospharendruck entwickelt, diese Temperatur bildet somit eine untere Grenze für die praktische Kalziumkarbid-Erzeugung. Eine obere Temperaturgrenze ist durch die Dissoziation des Karbids nach

$$CaC_2 \rightarrow Ca + 2\,C$$

gegeben, welche nach Ruff (s. o.) bei 2500 Grad schon nahezu vollstandig ist. Gin hat[1]) tatsachlich metallisches Kalzium in Kalziumkarbid nachgewiesen, welches bei sehr hoher Temperatur erzeugt worden war (ob es durch Dissoziation von Karbid oder nach der früher angefuhrten Gleichung (2) durch Einwirkung uberschussigen Kalziumoxyds entstanden war, ist freilich unentschieden).

Nach Ruff (l. c.) bilden Karbid-Oxyd-Gemische ein Eutektikum, welches etwa 30 % CaO enthalt Da die Reaktion erst oberhalb 1600 Grad in merklichem Maße einsetzt, scheint die Karbidbildung erst nach dem Auftreten eines flüssigen Eutektikums zu beginnen.

Fur die Kalziumkarbid-Gewinnung im elektrischen Ofen liegen die Verhältnisse insofern gunstig, als die Reaktion einfach ist, bei nicht allzuhohen Temperaturen glatt verlauft, ohne Abfall- oder Nebenprodukte zu hinterlassen, denn das Kohlenoxyd entweicht in Gasform und das Karbid bildet eine, bei maßigen Temperaturen teigformige Masse, bei hoheren Temperaturen eine streng- dann leichtflussige Schmelze, welche sich leicht von den Ausgangsmaterialen mechanisch trennen laßt Da die Rohmateriale billig und leicht zu beschaffen sind und da man sich davon viel versprach, das Azetylen, dank der hell leuchtenden Flamme, mit welcher es an der Luft verbrennt, fur Beleuchtungszwecke in großem Umfange nutzbar zu machen, ist man, bald nachdem die Kalziumkarbidbildung im Laboratorium gelungen war, mit Feuereifer daran gegangen Kalziumkarbid in großen Mengen fabrikmaßig herzustellen

Uns, die wir wissen, daß die Azetylenbeleuchtung doch nur beschrankte Anwendung gefunden hat und die wir Verwertungen des Kalziumkarbids kennen, welche zwar ins ganz Große gehen, an die man aber damals noch nicht schreiten konnte, weil ja gerade diese Anwendungen, welche das Kalziumkarbid zu einem der wichtigsten Mittel zur Nutzbarmachung des atmospharischen Stickstoffs (auch als Ausgangsstoff einer ganzen Reihe wertvoller organischer Produkte usw.) gemacht haben, damals noch kaum erforscht, ja zum Teil noch völlig unbekannt waren, mutet es fremd an, daß man auf die bloße Hoffnung hin, das Produkt für Beleuchtungszwecke, vielleicht auch als Reduktionsmittel in der Metallurgie, fur Schadlingsbekampfung usw. allenfalls anwenden zu konnen, so viele Fabriken zu seiner Erzeugung gleichzeitig zu bauen begann, bevor das Produkt noch recht eingefuhrt war. Es verdient zwar hervorgehoben zu werden, daß Willson[2]) schon im

[1]) Zeitschr f Elektrochemie VIII, 397
[2]) Brit Pat 21 755 et 1895

Jahre 1895 durch Einleiten von Stickstoff Nitride und Zyanide aus Karbiden zu gewinnen vorschlug; doch wurde dieser Vorschlag damals kaum beachtet. Man erwartete sich vom Azetylen und vom elektrischen Ofen überhaupt, als etwas Neuem Wunderdinge und ging energisch und leider auch oft mit Unbedachtsamkeit daran, ihn technisch einzufuhren.

Wem dabei die Priorität gebührt ist eine vielumstrittene Frage geblieben. Bullier, Moissans Assistent, meldete erst im Februar 1894 ein Patent darauf an und die Rolle, welche Moissan selbst dabei spielte, ist ungeklart geblieben. Moissan begnügte sich offenbar damit, das Kalziumkarbid als erster zielbewußt herzustellen, seine Eigenschaften und Reaktionen wissenschaftlich zu erforschen. Die Umgestaltung des Ofens interessierte ihn nur, insofern sie fur wissenschaftliche Untersuchungen in Betracht kam, wahrend Bullier, auf Moissans Arbeiten fußend, einen Ofen herzustellen versuchte, mit welchem man dauernd und industriell arbeiten könne. Willson, welcher etwa gleichzeitig mit Moissan, bei Versuchen, Kalziummetall durch Reduktion von Kalziumoxyd mittels Kohle im elektrischen Ofen zu gewinnen, gleichfalls Kalziumkarbid hergestellt und es als solches erkannt hatte, war Bullier mit einer Patentanmeldung vom 29. August 1892, auf welches er am 21. November 1893 das U. S. A. Pat. 492 377 erhielt, zuvorgekommen. So wird in Amerika Willson, in Frankreich Bullier und Moissan, in Deutschland Borchers[1]) meist fur den Erfinder und Urheber der Karbidfabrikation gehalten. Sicher ist es, daß die Entdeckung der Kalziumkarbid-Bildung in der Luft lag, sobald man beginnen konnte systematische Versuche im elektrischen Ofen anzustellen und daß es dann nur vom praktischen Blick des Forschers abhing, diese Reaktion in die Technik zu ubertragen. Um aber hierbei einen Erfolg erzielen zu konnen, genugte es nicht, den Verlauf der Reaktion im Laboratoriumsofen bei Anwendung reiner Materiale zu kennen, sondern man mußte ermitteln, wie es moglich ist, aus den unreinen, technisch greifbaren Materialien, gutes Produkt zu erhalten und große elektrische Öfen zu bauen, welche standhalten, fortlaufend, glatt und okonomisch zu betreiben sind usw.

Die Losung dieser Aufgabe gelang nicht so schnell, als es etwa beim Bau einfacherer Widerstandsofen der Fall gewesen ist, das Problem war auch in der Tat schwieriger und seine Schwierigkeiten wurden anfangs unterschatzt Erst Schritt fur Schritt gelangte man nach einer Reihe von Mißerfolgen zu richtiger Arbeitsweise und zu brauchbaren Konstruktionen und es hat der Erfahrungen eines Vierteljahrhundert und der Konstruktionsarbeit vieler guter Kopfe bedurft, um die vervollkommneten Ofentypen zu schaffen, welche heute in Gebrauch stehen.

2. Die Rohmateriale.

Die Reaktion liefert neben einer gasformigen, je nach der Arbeitsweise eine flussige, oder eine feste Phase, in welcher alle nicht vergasenden Produkte, die aus den Rohmaterialen entstehen, enthalten sind oder zuruckgehalten werden.

[1]) Letzterer wohl mit Unrecht weil er daran (wie Cowles seinerzeit am Carborundum) vorbeigegangen ist.

Die Korngröße der Materiale und ihre Mischungsart richtet sich nach der Apparatur und der Arbeitsweise Als man mit kleinen Öfen zu arbeiten begann, wurde das Ausgangsmaterial weitgehend zerkleinert und innig gemengt. Man glaubte daß es vorteilhaft sein würde, ein möglichst homogenes Gemenge in Arbeit zu nehmen und mahlte es zunächst zu feinem Mehl Aber die Einführung staubförmiger Materiale in den elektrischen Ofen ist mit sovielen Unzuträglichkeiten verbunden, daß man ganz allgemein von ihr (selbst in einfachen Widerstandsöfen s. S. 56) abgekommen ist. Staubförmiges Material setzt sich zu leicht, es erschwert das Entweichen der Gase, welche sich beim Prozeß entwickeln und die dann gezwungen werden, sich in größeren Hohlräumen anzusammeln und mit Gewalt die Decke zu durchbrechen, welche sie umhüllt Dies führt zu plötzlichen großen Widerstands- bzw Stromschwankungen, dazu, daß schmelzflüssiges Karbid und pulverförmige Massen mit Vehemenz aus dem Ofen geschleudert werden, es ist vorgekommen, daß Arbeiter auf diese Art schwer verletzt wurden. Um dem entgegenzutreten, versuchte man beim Arbeiten mit pulverigem Material dem Kohlenoxyd durch ständiges Schüren während des Betriebes einen Ausweg offen zu halten, aber abgesehen davon, daß dieses Schüren zu den unangenehmsten Operationen zählte, wirkte es nicht sicher, immer blieb noch das Kohlenoxyd teilweise unter Druck und es kam zu Explosionen, oder doch mindestens zu unerträglicher Flugstaubplage, Rauchen der Öfen usw

Aus rein theoretischen Erwägungen gelangte Birger-Carlson[1]) schon 1900 zu der Ansicht, daß die Anwendung feingepulverten Materials im elektrischen Ofen nur dann geboten ist

1. wenn die Bildungstemperatur kaum zu erreichen ist;

2 wenn keines der Ausgangsmateriale eine Schmelze bildet, die Reaktion also zwischen festen Stoffen vor sich gehen muß;

3 wenn das Endprodukt zwar eine Schmelze bildet, diese aber die Ausgangsprodukte nicht auflöst

Im Falle der Karbidbildung trifft nun keine dieser Bedingungen zu, vielmehr schmilzt der Kalk ziemlich leicht, die Karbidschmelze löst Kalk auf, die kalkhaltige Schmelze zehrt Kohle unter erneuter Karbidbildung auf, die Temperatur des elektrischen Ofens übersteigt die Bildungstemperatur des Kalziumkarbids (1600—1620°), um ein beträchtliches

Liegen übrigens die Bildungsbedingungen derart, daß ein vorheriges feines Mahlen und inniges Vermischen der Rohmateriale notwendig ist, so hilft man sich am besten dadurch, dass man Briketts[2]) daraus formt, weil diese die Entgasung des Ofens weniger erschweren Im Falle des Kalziumkarbids ist dies aber aus den angeführten Gründen überflüssig Es bildete schon einen gewissen Fortschritt, als man zu der Erkenntnis gelangte, daß man den Mahlprozeß bei genügend hoher Belastung des Ofens ersparen kann und die Arbeit im Ofen dadurch sogar erleichtert, indem man sie gleichzeitig verbilligt und für die Arbeiter ungefährlich macht

---

[1]) Carlson, Z f Elektrochemie VI, 324 (1900).

[2]) Dies wurde z. B durch Bower (J E Hewes) im Brit. Pat. 1984 (1898) vorgeschlagen

In kleineren Öfen verwendete man dann granuliertes, haselnußgroßes bis nußgroßes, in den großen Öfen, welche heute in Verwendung stehen, verarbeitet man faustgroßes, bloß mit dem Steinbrecher vorgebrochenes Material, welches aber so gut wie möglich durchmischt sein muß.

Kalkstein und Kohle bilden die eigentlichen Ausgangsprodukte, Kohle allerdings auch in Form der Elektroden, welche während des Prozesses allmählich aufgezehrt werden, so daß hier diese drei Stoffe zunächst zu besprechen sein werden, da sich nicht aus jedem Kalk und jeder Kohle gutes Karbid herstellen läßt. Manche Verunreinigungen erschweren die Durchführung des Prozesses, andere, welche in die Produkte gelangen, vermindern seine Verwendbarkeit und seinen Wert.

Was zunächst den Kalk betrifft, so läßt sich aus dem eben Gesagten schon schließen, daß er möglichst nicht zu einem zu feinen Pulver zerfallen soll, welches die Arbeit im Ofen stören würde. Dementsprechend eignet sich ein dichter Kalkstein besser zum Brennen, als kristallinische Sorten, aber auch die Art und Weise in welcher er gebrannt wird, ist oft von Einfluß.

Viel ausschlaggebender noch, als dieses mechanische Verhalten ist für die Beurteilung von Kalksorten, welche zur Karbidfabrikation herangezogen werden sollen, der Grad und die Natur ihrer Verunreinigungen. Dieselben sind mannigfacher Art. Als besonders schädlich für den Karbidprozeß sind Phosphor, Arsen, Schwefel, Magnesia, Tonerde, Eisen und Kieselsäure anzuführen, also Verunreinigungen, welche sich fast in allen Kalksorten in größerer oder geringerer Menge vorfinden.

Da zwei Rohstoffe, Kalk und Kohle, in Betracht kommen, welche beide oft ähnliche Verunreinigungen enthalten, sind stets beide Ausgangsmaterialе gleichzeitig zu prüfen. Mehr Verunreinigungen im Kalk sind durch Anwendung reinerer Kohlen zum Teil auszugleichen und vice versa, aber im allgemeinen sind die Verunreinigungen des Kalkes von erheblicherem Einfluß als die der Kohle.

Die drei zuerst genannten P, As, S schädigen die Qualität des Karbids, die vier andern erschweren die Durchführung des Prozesses. Ein gebrannter Kalk, welcher mehr als 4—5% Verunreinigungen enthält, erscheint von vornherein als ungeeignet für die Karbidfabrikation. Daß die Schmelzung und die Reduktion der Verunreinigungen eine nutzlose Stromverschwendung bedeutet, fällt dabei weniger ins Gewicht, als der Umstand, daß größere Mengen, hauptsächlich von MgO und von Al_2O_3 den Schmelzprozeß behindern. Sie machen die Schmelze strengflüssig, dadurch wird das Abstechen ungeheuer erschwert oder unmöglich gemacht, dies kann zu unerwünschten Blockbildungen und ferner dazu führen, daß sich im Ofen Schlacken und Krusten absondern, welche sich um die Elektroden legen und das normale Arbeiten in unangenehmster Weise stören können. Genaue Grenzen der Mengen, welche von diesen Stoffen vorhanden sein dürfen, um ein glattes Arbeiten noch zuzulassen, sind schwer anzugeben. Die verschiedenen Ofenkonstruktionen und Ofengrößen verhalten sich dabei verschieden, als ungefähre Höchstgrenze kann aber immerhin ein Gehalt von ca. 2% an diesen Stoffen als zulässig bezeichnet werden.

Kieselsäure, welche stets den Kalk begleitet, ist bei Abwesenheit von Eisen in dieser Hinsicht weniger gefährlich, sie wird zunächst, bei Kohleüberschuß zu Silizium reduziert, verdampft als solches, oder geht als Kalzium-

silizid in das Karbid über. Dieses kann allerdings die Qualität des Karbids, das zur Entwicklung von Azetylen für Beleuchtungszwecke verwendet werden soll, bedeutend schädigen, denn Kalziumsilizid entwickelt mit Wasser gasförmigen Siliziumwasserstoff, der zur Selbstentzündung von Azetylen führen kann, außerdem bildet es beim Verbrennen Kieselsäure, welche sich an kälteren Körpern absetzt, die Brennerdüsen verstopft usw.

Eisen ist meist nur in ganz geringen Mengen im Kalk enthalten. Kommt es neben Kieselsäure vor, so führt es zur Bildung von Ferrosilizium, welches sich infolge seines hohen spezifischen Gewichtes im Unterteil des Ofens ansammelt, hier kann es das Mauerwerk anfressen, Eisenteile auflösen, die Ofenwände und den Boden bis zum Durchbruche beschädigen (s. S. 66), also geradezu dem Bestand des Ofens gefährlich werden. Im Karbid verteilt, bildet es Klumpen, die beim Brechen des Karbids die Brecherplatten bzw. die Zerkleinerungsapparate infolge ihrer Härte beschädigen oder zumindest rasch abnutzen. Wenn das Ferrosilizium mindestens 50% Fe enthält, kann es mit Magnetapparaten noch aus dem Karbid entfernt werden, gelangt es aber in die granulierte Handelsware, so kann es Anlaß zu Explosionszündungen geben.

Phosphor ist als Phosphat oft in erheblichen Mengen im Kalk enthalten, in welchen er durch Versteinerung pflanzlicher und tierischer Reste gelangt ist. Da nach den Normen des deutschen Azetylenvereins ein Azetylen, welches mehr wie 0,04% Phosphorwasserstoff enthält, trotz der heute verwendeten wirksamen Reinigungsmassen von diesem schädlichen, selbstentzündlichen Gas nicht völlig zu befreien ist, sollte ein Kalk, welcher mehr wie 0,006% Phosphor enthält, von der Karbidfabrikation ausgeschlossen werden. Wenn nämlich auch ein Teil des im Kalk enthaltenen Phosphors im Ofen verdampft, gelangt doch die Hauptmenge desselben als Phosphorkalzium in das Karbid und bildet mit Wasser Phosphorwasserstoffe, unter denen die selbstentzündliche Verbindung P_2H_4 enthalten ist.

Arsen kommt seltener im Kalk vor, es kann aber ebenfalls zur Bildung selbstentzündlicher Wasserstoffverbindungen Anlaß geben. Die zu geringe Beachtung dieser Verunreinigungen hat zu Beginn der Karbidindustrie zu mannigfachen Gasexplosionen bei den Azetylenverbrauchern geführt, da man sie sich anfangs nicht immer erklären konnte, brachten sie das Kalziumkarbid und das Azetylen vorübergehend in Mißkredit.

Kalkstein, welcher Sulfat enthält, liefert im Ofen etwas Sulfid, welches in das Karbid gelangt und bei der Azetylenbildung Schwefelwasserstoff entwickelt, der sich, soweit er nicht durch den Kalkschlamm absorbiert wird, dem Gas beimengt. Gelangt er in die Flamme, so verbrennt er darin zu schwefliger Säure, welche die Metallteile angreift und die gesundheitsschädlich ist, allerdings verwendet man heute das Gas nicht mehr zu Beleuchtungszwecken, ohne es vorher über Reinigungsmassen zu führen, welche ihm den ganzen Schwefelwasserstoff entziehen, sofern er nicht in allzugroßen Mengen darin enthalten ist.

Als man mit zu stark verunreinigtem Kalziumkarbid in den Anfangsstadien der Fabrikation vielfach schlechte Erfolge erzielte, versuchte man es, die Ausgangprodukte, vor allem den Kalk, vor seiner Verwendung zu reinigen,

etwa durch Beimengung von Schwermetallverbindungen[1]), wie Chrom, Wolfram, Zinn und Blei [2]) oder von Mangansuperoxyd, bituminoser Kohle, chlorsaurem Kali usw.[3]). Rathenau schlug vor, dem Gemisch bei Verwendung kieselsaurereichen Kalks Eisen zuzuschlagen, um Ferrosilizium neben Karbid zu gewinnen [4]). Seitdem man aber den Ofenprozeß zu meistern verstand, erreichte man sein Ziel besser durch sorgfaltige Auswahl seines Rohmaterials, als durch eine kostspielige und doch nicht sicher wirkende Reinigung, welche ubrigens an den ungeheuren Materialmengen, welche die Karbidindustrie heute verarbeitet, kaum durchfuhrbar waren.

Von den verschiedenen Kohlensorten kommen drei als Reduktionskohle fur den Karbidprozeß in Betracht Anthrazit, Holzkohle und Koks, alle drei sind gut verwendbar und alle drei werden auch tatsachlich benutzt.

Die reinste dieser Kohlensorten ist die Holzkohle, ihre lockere Struktur, ihre hohe Reaktionsfahigkeit laßt sie besonders geeignet erscheinen, erstere, weil sie die Entgasung des Ofens erleichtert, letztere, weil sie die Reaktionsgeschwindigkeit erhoht und damit die Schmelzung befördert Gunstig wirkt auch ihre geringe elektrische Leitfahigkeit. Sonderbarerweise hielt man sie im Anfang bei der Karbidbildung fur unverwendbar. Bei gleichem Preise ware sie im Gegenteil wohl beiden anderen Kohlensorten vorzuziehen; doch ist sie nur an wenigen Orten hinreichend billig und in genugend großen Quantitaten zu beschaffen, auch verbrennt sie zu leicht im Ofen bei Luftzutritt, es werden deshalb stets großere Mengen von ihr, wie von andern Kohlensorten verbraucht Das große Volumen, welche sie einnimmt ist im Ofen gunstig, fur ihre Einlagerung aber unbequem Holzkohlenlager bergen auch eine hohere Feuersgefahr fur die Fabriken, wie die Lager anderer Kohlensorten

Im Gegensatz zu Holzkohle enthalt der Anthrazit den Kohlenstoff in dichtester Form, dementsprechend tritt er am schwersten in Reaktion mit dem Kalk, ein Umstand, welcher in großen Öfen nicht ins Gewicht fallt, aber bei kleinen Ofen oft sehr unangenehm in Erscheinung trat Er ist weniger rein, wie Holzkohle, er weist aber doch in der Regel einen viel geringeren Aschengehalt auf, wie der Koks Anthrazit mit einem Aschengehalt von 4—5% ist, vorausgesetzt, daß er sehr wenig Phosphor und Arsen und nicht allzuviel Schwefel enthalt in großeren Karbidofen gut zu verwenden

Die aschenreichste Kohlensorte ist der Koks, dessen relativ hohe elektrische Leitfahigkeit auch sonst gewisse Schwierigkeiten beim Ofenbetrieb im Gefolge hat Aber er ist meist leicht in großen Mengen und in ziemlich gleichmaßiger Qualitat zu beschaffen und, wenn sein Aschengehalt die Grenze von 8% nicht uberschreitet, in der Karbidfabrikation gut zu verwenden, weil seine Aschenbestandteile gewohnlich nicht besonders gefahrlicher Natur sind. Naturlich richtet sich die Gehaltsgrenze an zulassigen Verunreinigungen nach dem Maße, in welchem dieselben Verunreinigungen im Kalk enthalten sind, die Verwendung sehr reiner Kalksorten ermoglicht die Anwendung unreinerer Kohlensorten und vice versa

---

[1]) D R P 125 208, Zuhl u Eisemann

[2]) Letztere 2 Metalle wurden Seboldt zur Forderung der Karbidbildung empfohlen, D R P 103 367.

[3]) D R P 205 259, Hartenstein.

[4]) D R P 122 266.

Die Verunreinigungen, welche schädlich wirken sind bei der Kohle dieselben, wie beim Kalk, nur tritt bei der Kohle noch ein eventueller Wassergehalt als schädlich hinzu, weil er vom Kalk beim Mischprozeß gebunden wird. Im Ofen wird der so gelöschte Kalk wieder kalziniert, das dabei wieder freiwerdende Wasser muß verdampft werden, wodurch Stromverluste entstehen.

Hingegen ist der Phosphorgehalt der Kohle etwas unschädlicher, wie derjenige des Kalks, weil ein größerer Anteil desselben verdampft und nur ein geringerer Anteil in das Produkt gelangt. Man hält einen Gehalt bis zu 0,02% Phosphor in der Kohle im allgemeinen für zulässig, soferne der Phosphorgehalt des gleichzeitig verwendeten Kalks gering bleibt. Der Schwefelgehalt der Kohle ist allerdings oft wesentlich größer, wie derjenige des Kalks, er bleibt aber unbedenklich, wenn er ein allzuhohes Maß nicht überschreitet. Für Kieselsäure, Eisen und Arsen gilt dasselbe, was bereits beim Kalk gesagt wurde.

3. Elektrodenmaterial.

Die Elektrodenfrage ist bei der Karbidfabrikation eine so wichtige, der Verbrauch an Elektroden ein so großer, daß sich eine eigene Industrie entwickelt hat, um den Bedarf an Elektrodenkohlen für elektrothermische Prozesse, in erster Linie aber für den Karbidprozeß zu decken. Die Elektrodenkohlen werden aus aschenarmen Kohlensorten, vorwiegend aus Ruß, reinerem Koks, Petroleumkoks, reinerem Anthrazit, allenfalls unter Zusatz von etwas Graphit hergestellt. Man mischt die gepulverten Bestandteile in trockenem Zustande, preßt sie mit einem geeigneten Bindemittel (Teer, Pech u. dgl. m.) in Formen und brennt sie. Drei Sorten kommen hauptsächlich in Betracht: Künstlicher Graphit, weiche und harte Elektrodenkohle. Die beiden letzgenannten Sorten bezeichnen nur Extreme, zwischen denen es eine Reihe von Übergangsstufen gibt.

Künstlicher Graphit bildet zweifellos das beste Elektrodenmaterial, leider verbietet sein hoher Preis meist seine Verwendung, nur in Amerika standen künstliche Graphitelektroden früher bei kleineren Öfen in Gebrauch. Für die enormen Öfen, welche heute in Verwendung stehen sind die größten Graphitelektroden, welche man herstellen kann, noch klein.

Weiche Elektrodenkohlen sind leichter und bequemer zu bearbeiten, sie brechen schwer, unterliegen aber einem relativ schnellen Abbrand.

Harte Elektrodenkohlen sind schwer zu bearbeiten, spröd, sie brechen öfter, werden aber von der Luft langsamer (wenn auch viel schneller wie Graphit) angegriffen.

Welche Sorte man auswählt, ist nicht so sehr Sache rein technischer Erwägung, als Sache des Geschmacks und der Gewohnheit. In allen Fällen dürften die Verunreinigungen, welche aus den Elektrodenkohlen bei der Karbidfabrikation in das Produkt gelangen, gegen diejenigen vernachzulässigen sein, welche aus den Rohstoffen stammen.

Gegen den seitlichen Abbrand schützt man die Kohlenelektroden vielfach durch geeignete Ummantelungen, welche man entweder bei der Herstellung der Elektroden durch Einbetten, oder Einbrennen herstellt, oder an den fertigen Elektroden bzw. Elektrodenpaketen vor dem Einsetzen in

den Ofen anbringt. Man verwendet zum Einbrennen etwa Quarz, Schiefer, Magnesit (auch Carborundum und Hochofenschlacke sind empfohlen worden), oder bringt auf die fertigen Elektroden Mischungen aus Zement, Chamottemehl, Teer, Ton, Kalk usw. auf. In solchen Fällen sind die Verunreinigungen, welche man mit den Elektroden in den Ofen bringt nicht immer zu vernachlässigen und müssen denjenigen der Rohmaterialе angepaßt werden.

4. Wahl der Stromart.

Bei der Karbidbildung wirkt die elektrische Energie lediglich als Heizquelle durch ihre Umwandlung in Wärmeenergie, also durch Joulesche Wärme, elektrolytische Wirkungen treten nicht in Erscheinung, so daß von vornherein keine Stromart vor den andern vorzuziehen ist. Man hat denn auch Kalziumkarbid ebensogut mit Gleichstrom, wie mit einphasigem oder mehrphasigem Wechselstrom erzeugt.

Gleichstrom weist den Vorteil auf, daß man mit keiner Phasenverschiebung zu rechnen hat, die Ofenbelastung entspricht, wenn man vom Leitungsverlust absieht, den an der Maschine indizierten Watts, dagegen hat er den erheblichen Nachteil, daß er nur mittels rotierender Umformer transformiert werden kann, die kostspielig sind, Bedienung erfordern und mit nennenswerten Energieverlusten arbeiten. Hierzu treten die Verluste in der Stromzuleitung zum Ofen hinzu, welche relativ groß sind, weil man die Pole der niedergespannten Stromquelle selten in unmittelbarer Nähe des Ofens verlegen kann, sondern mit relativ langen Zuleitungen rechnen muß, die, um die Verluste zu verringern, stark dimensioniert sein müssen, also teuer sind.

Wechselstrom bietet den außerordentlichen Vorteil, sehr leicht mittels billiger, kompendiöser Vorrichtungen transformiert und reguliert werden zu können, die derart beschaffen sind, daß man sie unschwer in unmittelbarer Nähe des Ofens aufstellen kann, so daß man den hochgespannten Strom bis dicht an den Ofen leiten kann, den niedergespannten Sekundärstrom nur auf ganz kurze Entfernung fortzuleiten braucht und nur mit geringen Spannungsverlusten auf diesem Wege zu rechnen hat. Dagegen folgt die entwickelte Wärmemenge bei Anwendung von Wechselstrom nicht der einfachen Formel

$$Q = 0{,}24 \cdot i^2 \cdot w \cdot t,$$

sondern infolge der Phasenverschiebung der Gleichung

$$Q = 0{,}24\, i^2 \cdot w \cdot t \cdot \cos \varphi.$$

Die Umwandlung elektrischer in kalorische Energie erfolgt zwar nach wie vor quantitativ, aber die Energiemenge ist mit $\cos \varphi$ zu multiplizieren, und da dieser Kosinus nur im Grenzfalle der hier nicht realisierbar ist, 1 wird sonst da immer kleiner wie 1 bleibt, ist die nutzbare Energiemenge bei gleichgroßem Generator kleiner. Für gleiche Leistungen müssen die Generatoren also größer gebaut werden.

Die Größe der Phasenverschiebung wächst mit

1. der Periodenzahl,
2. der Stromstärke,
3. der Länge und Entfernung der einphasig geführten Leiter, hingegen wird sie bei steigender Spannung geringer.

Von nachteiligem Einfluß sind größere Eisenmassen in Nähe der Leiter. Durch die Wahl der Anordnung und der Stromgrößen hat man es also in der Hand, die Phasenverschiebung auf ein praktisches Maß herabzudrücken. Günstig ist es, die Leitungen, welche einphasig geführt sind, möglichst kurz zu dimensionieren, sie alternierend anzuordnen und nahe aneinanderzurücken. Vorteilhaft wäre es auch, die Periodenzahl (etwa auf 25) zu verringern, aber selbst bei der gegenwärtig, meist noch in Verwendung stehenden Periodenzahl von 50 in der Sekunde, 85—90 Volt Herdspannung und 35—40,000 Amp. pro Phase gelingt es bei zweckmäßiger Anordnung in einem Dreiphasensystem einen cos φ von 0,8 zu erreichen, welcher einen wirtschaftlichen Betrieb bei einer Herdbelastung mit 2700 bis 3000 Kilowatt zuläßt.

Wichtig ist es dabei, daß man bei größeren Öfen mit der Herdspannung hinaufgehen und so die Wirkung größerer Stromstärke auf die Phasenverschiebung durch die gleichzeitig gesteigerte Spannung abschwächen konnte. Bei kleineren Öfen war die Arbeitsweise meist um so glatter und günstiger, je niedrigere Herdspannungen man anwendete, man strebte es an mit 30—40 Volt arbeiten zu können, in größeren Öfen hat man die Spannung sukzessive auf 85—90 Volt steigern können, ohne daß störende Schwankungen auftraten und damit ist es eigentlich erst wirtschaftlich möglich gewesen, Drehstrom-Öfen für sehr hohe Belastung zu bauen, welche eine nicht allzuhohe Phasenverschiebung aufweisen.

Aus diesen Gründen wird im allgemeinen die Anwendung von Wechselstrom der Verwendung von Gleichstrom vorgezogen und in jüngerer Zeit am liebsten Mehrphasenstrom.

Die Wahl der Stromart bleibt nicht ohne Einfluß auf die Konstruktion des Ofens, bei Gleichstrom oder Einphasenstrom baut man kleinere Öfen wohl mit einem, größere Öfen mit zwei Herden aus, bei Anwendung von Drehstrom bildet der dreiherdige Ofen die logisch gegebene Anordnung.

5. Die Öfen und ihre Betriebsweise.

Bei jeder Übertragung eines neuen Prozesses aus dem Laboratorium in die Technik hält man zunächst an der allgemeinen Form der Laboratoriumsapparatur fest und erst auf Grund der neuen Beobachtungen, die man bei der Durchführung der Operation im größeren Maßstab sammelt, gewinnt man nach und nach Anhaltspunkte dafür, wie die Vorrichtungen und die Betriebsweise zweckgemäß abzuändern sind. So hielten Willson, sowohl wie Bullier ursprünglich an der Tiegelform des Laboratoriumsofens fest, und da es etwas Neues war, ein Produkt im großen Maßstabe in einem Lichtbogenofen herzustellen, bildet die Entwicklung der Karbidfabrikation in ihren Anfangsjahren geradezu die Entwicklungsgeschichte des Baues elektrischer Lichtbogenöfen. Ohne auf die zahllosen, meist unsachgemäßen Patentvorschläge einzugehen, ist es deshalb nicht überflüssig die einzelnen Entwicklungsstadien des Ofenbaues zu vermerken, weil sie erst einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Prozesses eröffneten, die Eigenarten desselben erkennen ließen und zu mannigfachen Erfahrungen führten, welche auch für die Folgezeit und für die Durchführung andrer Prozesse im Großen wichtig sind.

Der erste Ofen Willsons (Abb 107) stellt einen großen Schmelztiegel vor, welcher sich in seiner Form nicht wesentlich von einem Siemens- oder Borchers-Ofen unterscheidet und etwa den Konstruktionen an die Seite zu stellen ist, welche Héroult[1]) und auch Willson selbst[2]) zuerst fur die Aluminiumabscheidung zur Anwendung brachten. Ein Mauerwerk *A* schließt einen Raum ein, welcher unten von einer leitenden Bodenplatte *C* (dem einen Pol) abgeschlossen wird und mit einem leitenden Kohle-Futter *B* ausgekleidet ist. Der andere Pol ist an die vertikal eingehangte, bewegliche Kohlen-Elektrode *D* geschlossen Zum Einleiten des Prozesses wird Kohleklein auf den Tiegelboden gebracht und ein Lichtbogen mittels Wechselstrom zwischen *C* und *D* gezogen, wahrend man das Reaktionsgemisch von oben einfuhrt, die erhaltene Schmelze soll bei *E* abgestochen werden.

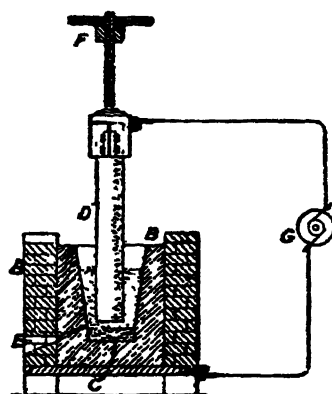



Abb 107.

Bulliers Ofen (Fig. 108) wurde ursprunglich mit Ziegeln aus Magnesia, Kalk od. dgl ausgekleidet und noch durch eine pulverformige Schicht aus hitzebestandigem Material geschutzt Der Boden *b* aus Eisen, oder Kohle bildete die eine Elektrode und war um ein Scharnier drehbar, so daß der Ofeninhalt durch Herunterklappen des Bodens entleert werden konnte. Die andere Elektrode wurde wieder durch eine vertikal eingefuhrte Kohlenelektrode *e* gebildet, welche sich heben ließ Wahrend des Betriebes wurde die Bodenplatte durch ein Gegengewicht oder durch einen Riegel fixiert Das von oben eingefuhrte Material wurde niedergeschmolzen und die obere Elektrode wurde in dem Maße, in welchem das Schmelzprodukt sich ansammelte hohergezogen, bis der Tiegel voll war und durch Abklappen seines Bodens entleert werden konnte Dieses Entleeren ging aber wohl nicht klaglos vor sich und deshalb beschrieb Bullier auch einen Ofen mit fester Bodenplatte und beweglicher Seitenwand, dann auch einen Ofen, in welchem das Karbid abgestochen werden sollte (Abb 109)

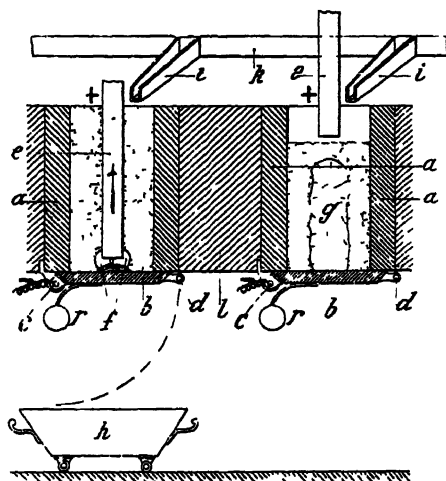



Abb. 108.

---

[1]) Brit Pat 16853 (1887)

[2]) Brit Pat 9361 (1890), 21701 (1892)

An diesen Öfen lernte man erst die Schwierigkeiten der Karbidherstellung im Großen kennen. Man machte bald die Erfahrung, daß sich das Karbid weder leicht stürzen noch leicht abstechen läßt. Die richtige Mischung von Kalk und Kohle war wesentlich. Ein Überschuß an Kalk setzt den Schmelzpunkt herab, löst die Schlacken gut und liefert dünnflüssigere Schmelzen, doch geht dies auf Kosten der Elektroden und der Qualität des Karbids, ein Überschuß an Kohle läßt hingegen die Schmelze zähflüssig werden, die Elektroden werden besser geschont, das hergestellte Karbid ist zwar von guter Qualität, aber es friert leicht ein, läßt sich schwer abstechen und nur mit geringerer Stromausbeute gewinnen.

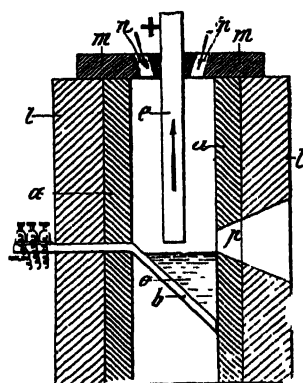



Abb. 100.

Aber selbst wenn man leichtflüssige gute Schmelzen erhielt, konnte man den Abstichprozeß nicht oft an einem und denselben Tiegel wiederholen, denn nur die allerersten Male war das Abstechen leicht auszuführen. Der Pfropfen aus Ton od. dgl., mit welchen man das Abstichloch verstopfte, ließ sich sehr bald nicht mehr einführen, oder wenigstens nicht mehr tief genug eintreiben, weil Schmelzreste, welche infolge der geringen Wärmekapazität des Karbids beim Ausfließen erstarrten, die Ausflußöffnung, bzw. den Ausflußkanal einengten, oder verlegten. Die Öffnung mußte gewaltsam mit Eisenstangen aufgebrochen werden. Dazu brauchte man immer längere Zeit und es gelang doch nicht immer, denn die Härte des erstarrten Karbids, welcher selbst in rotglühendem Zustand der eines guten Baumaterials entsprach, erschwerte die Arbeit ungeheuer und es kam auch vor, daß das Karbid, obgleich es anscheinend in hinreichend dünnflüssiger Schmelze im Ofen enthalten war, durch die aufgebrochene Abstichöffnung gar nicht mehr herausfloß, weil strengflüssigere Schmelze sich im Unterteil des Ofens angesammelt hatte, oder weil sich dickere Schlackenkrusten dort gebildet hatten. Man lernte hierbei die Schwierigkeiten kennen, welche die Verwendung unreinerer Materiale hervorrufen, bemerkte insbesondere bald die nachteilige Wirkung von Kieselsäure, Tonerde und Magnesia, suchte diese Verunreinigungen nach Möglichkeit auszuschließen, ordnete das Abstichloch etwas höher im Ofen an[1]) usw., ohne indes die Schwierigkeiten des Abstiches radikal beheben zu können. Man versuchte es, den Tonpfropfen in das Abstichloch zu treiben, noch ehe das Karbid ganz abgeflossen war, um die Absetzung erstarrter Schmelzkrusten zu erschweren und verbesserte die Sache zwar durch diese Maßregeln, doch blieb trotz alledem das Abstechen eine schwierige Operation, welche oft mißlang und zu mannigfachen Betriebsstörungen Anlaß gab. Und in den kleinen Öfen von etwa 100 HP Kapazität, welche man mit 2500 Amp. betrieb und selbst in Öfen von der dreifachen Kapazität, welche Ende der Neunzigerjahre schon als groß galten, ist das Abstechen in der Tat äußerst zeitraubend und nicht leicht durchzuführen.

[1]) Dies hat B u l l i e r ja schon 1896 vorgeschlagen wie man hier auf Abb. 113 erkennt (Brit. Pat. 16256 (1896)).

Manche Fabriken, welche den Ofen nach der Konstruktion der A. E. G stabil aufstellten (Abb 110), wußten sich nur dadurch zu helfen, daß sie die fertig behandelte Charge noch längere Zeit ohne frische Rohstoffzuführung unter Strom hielten, um das Gut wieder dünn zu schmelzen. Bei dieser Prozedur entwickelte sich Kalkrauch in dicken Schwaden, erfüllte den Ofenraum, drang durch die Schornsteine, die Dachfugen ins Freie, breitete sich in der ganzen Umgebung aus und ließ die Karbidfabrik als eine Landplage erscheinen

Mit der Zeit gelang es freilich, den Ofeninhalt bis zum Abstichloch wieder zu erschmelzen und das Abstichloch frei zu bekommen, nötigenfalls mit einer Eisenstange (welche dabei selbst schmolz) freizubrennen, aber nicht ohne

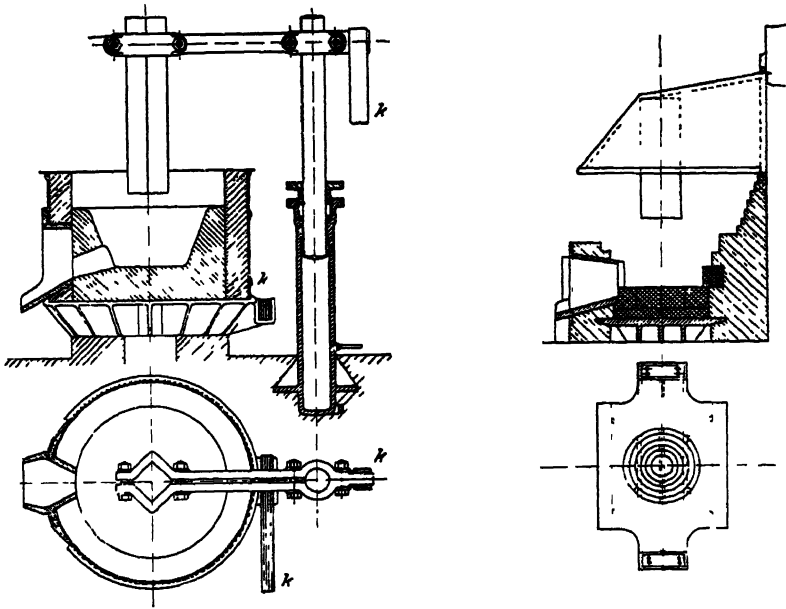



Abb 110.

ein Viertel bis ein Drittel des erzeugten Karbids verdampft oder zerstört zu haben Der Abstich war möglich, aber als rationell konnte man eine solche Arbeitsweise nicht bezeichnen

So mußte man sich wohl oder übel dazu verstehen, zunächst auf ein Abstechen zu verzichten Damit gab man es freilich auf, den Ofen kontinuierlich zu betreiben und wiewohl man sich darüber klar war, daß ein diskontinuierlicher Betrieb umständlicher und weniger ökonomisch ist, weil Zeit und eine erhebliche Wärmemenge beim Auskühlen und Wiederanheizen der Öfen verloren geht, zog man diese Arbeitsweise dem im Prinzip zwar ökonomischeren, praktisch aber noch so schwer durchführbaren kontinuierlichen Abstichprozeß vor.

Zu diesem Verzichte entschied man sich um so lieber, als man damals bei kontinuierlicher Arbeit noch kein Kalziumkarbid in guter Qualität zu

erzeugen verstand. Die Verunreinigungen reicherten sich namlich sukzessive im Ofen an und fuhrten periodisch dazu, daß der Ofen rauchte und unruhig ging. Sie setzten sich namlich in Schlackenform, oder als zahflussige Masse zunachst an den Wandungen fest, breiteten sich von hier aus nach und nach immer mehr aus und engten das Gebiet immer mehr ein, in welchem sich Karbid bildete, sodaß dann schließlich der Betrieb unter allen Umstanden unterbrochen werden mußte.

a) Diskontinuierlicher Blockbetrieb.

Man ging also zunachst zum „Blockbetrieb" uber, bei welchem im Ofen erst eine gewisse Karbidmenge erschmolzen wurde, wonach man den Betrieb einstellte und die Schmelze zu einem Block erstarren ließ, den man dann herausnahm und nach dem Erkalten des Kerns zerschlug. Es zeigte sich dabei, daß die Verunreinigungen sich vorwiegend an den außeren Schichten des Blocks ansammelten, und daß das Innere des Blocks ein gutes krystallinisches Produkt ergab, welches beim Abstichprozeß damals kaum in solcher Qualitat erhaltlich war.

Die Öfen, welche nunmehr konstruiert wurden, trugen zunachst der bequemen Bildung des Blockes, seiner Abkuhlung und seiner Entfernung aus dem Schmelzraum Rechnung Da das Abkuhlen langere Zeit in Anspruch nimmt, ordnete man entweder den ganzen Ofen oder besser den Tiegel auf ein Fahrgestell an, mit Hilfe dessen man den Block nach seiner Bildung leicht in einen Kuhlraum uberfuhren konnte. So benutzte die Willson Carbide Co. einen Ofen gemaß Fig. 115, der mit fahrbarem Schmelztiegel ausgerustet war. Sein Boden war mit einer 50 mm dicken Kohlenplatte ausgelegt und diente als die eine Elektrode, die andere bildete ein 90 mm langer Elektrodenblock, welcher aus sechs Teilen von 10 · 10 cm Querschnitt mittels Teer und Kokspulver zu einem Parallelepiped von 30 · 20 cm Querschnitt vereint und oben durch eine wassergekuhlte Eisenklammer zusammengehalten wurde, welche als Elektrodenkopf diente. Der Tiegel wurde in einen gemauerten Raum eingefahren, aus welchem Gas und Flugstaub durch Kanale abgefuhrt und das Beschickungsmaterial durch einen anderen Kanal eingefuhrt werden konnte Letzteres breitete man zunachst in dunner Schicht auf den Boden des Tiegels aus, schloß den Tiegelboden mittels einer Klammer oder dgl. an den einen Pol, senkte den Elektrodenblock bis zur Beruhrung des Gutes und zog ihn nach Stromschluß langsam empor, wahrend man nach Maßgabe des Fortschrittes der Reaktion frisches Beschickungsmaterial aus dem Beschikkungskanal nachstromen ließ. Benutzt wurde Wechselstrom. Nach 3—5 Stunden war der Tiegel mit Karbidschmelze gefullt Man stellte nun den Strom ab, hob die Blockelektrode aus dem Tiegel, ließ denselben solange abkuhlen, bis sich der Block mit erstarrter Kruste bedeckte Das dauerte 2—3 Stunden Solange stand der Ofen still, die gluhende emporgehobene Elektrode hing frei in der Atmosphare und unterlag deren Angriff Dann fuhrte man den fahrbaren Tiegel in einen Kuhlraum, von dort nach Ausheben des Blockes in den Ofen zuruck oder man ersetzte ihn durch einen leeren Tiegel und begann die Operation von Neuem.

Nach diesen zwei bis drei Stunden war der Block namlich sicher soweit erstarrt, daß man ihn mit Stemmeisen aus dem Tiegel heben konnte, ohne daß die Rinde barst. Die Loslosung vom Tiegel wurde allerdings dadurch er-

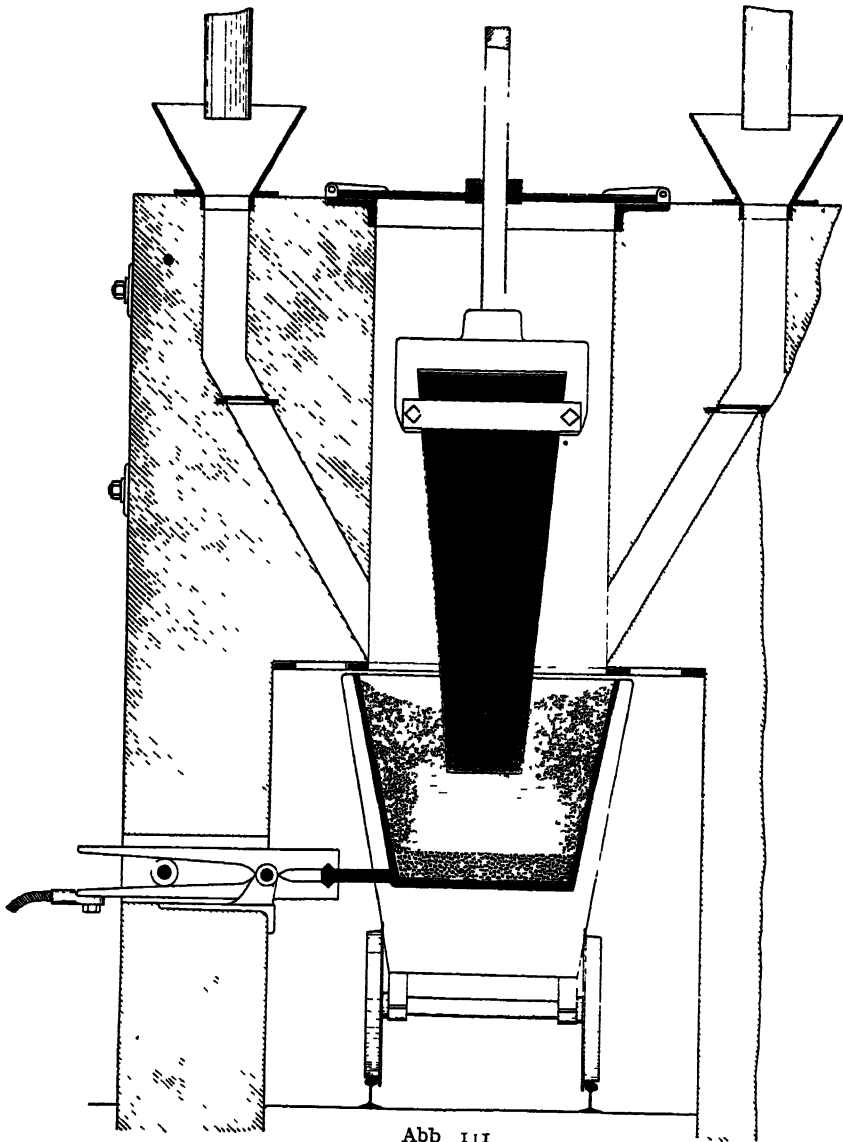



Abb 111

leichtert, daß die außeren Schichten teils aus noch unveranderter, teils halbgarer oder nur gesinterter Masse bestanden, welche sich nicht festhaftend an die Tiegelwande anlegte. Auch vom Kohleboden ließ sich der Block leicht abheben,

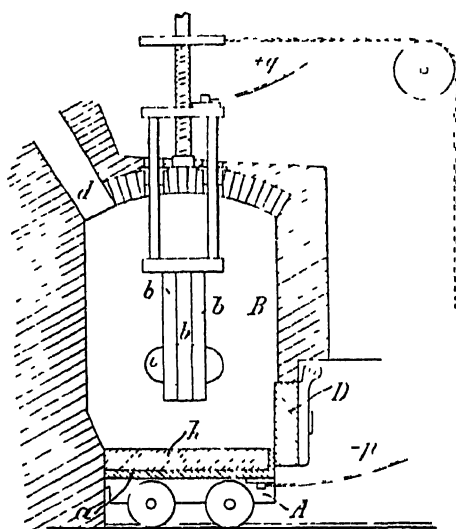
solange dieser glatt war, hatte er aber Risse bekommen, oder waren die Fugen ausgefressen, so riß man mit dem Block wohl auch Teile des Tiegelbodens mit heraus und mußte denselben erst einer Reparatur unterziehen oder erneuern, ehe man den Tiegel wieder verwendete.

Nach Entfernung aus dem Tiegel brauchte der Block noch etwa 12—24 Stunden zum vollständigen Abkühlen. Man hob ihn deshalb aus dem Tiegel mittels eines Krahnes heraus und ließ ihn, von der rohen außen anhaftenden Mischung entschalt, bis zur vollkommenen Abkühlung in einem Kühlraum lagern. Zerschlug man ihn dann, so konnte man Krusten und unverarbeitete Reste mit Hand von dem guten Produkt scheiden, welches an der Farbe, der krystallinischen Struktur und dem Gefüge ohne weiteres zu erkennen war. Allerdings war dieses „Putzen" der Blöcke wegen der scharfen Karbidpartikeln, welche sich in quarzharten Splittern abschlugen und herumflogen, fast noch unangenehmer als die Arbeit im heißen raucherfüllten Ofenraum. Der Abfall wurde neuem Beschickungsmaterial nach gleichmäßiger Zerkleinerung wieder zugesetzt und dem Ofen aufgegeben. Da sich aber die Verunreinigungen, wie schon bemerkt wurde, vorzugsweise in den äußeren Schichten des Blockes anreicherten, welche man nebst unverarbeiteter Mischung vom Block losschalte, wurde der Abfall immer unreiner. Man konnte ihn daher nicht immer wieder restlos dem frischen Beschickungsmaterial zusetzen, sondern mußte ihn zeitweise verloren geben.

Der Tiegel stellte gewöhnlich einen genieteten Kasten aus 5—10 mm starkem Eisenblech vor, welcher innen mit Kohleplatten (Elektrodenkohle) ausgekleidet war. Zum Festhalten des Futters beim Herausheben des Blocks wurde es oben durch einen Eisenrand gehalten, dem man, um auch das Einfüllen des Materials zu erleichtern bzw. um zu verhindern, daß beim Einfüllen zuviel Material neben, statt in den Tiegel falle, die Form eines flachen Kastens oder Trichters gab, der seinerseits manchmal durch ein Ziegelfutter geschützt war, oft aber auch ohne Futter blieb.

Abb. 112.

Durch die verschiedenen Manipulationen wurden die Tiegel mit der Zeit beschädigt, am häufigsten war es das Futter, welches infolge Ausbrennens usw. abgenutzt wurde. Am schnellsten wurde es am Boden, meist in Nähe des Stromanschlusses schadhaft.

Noch öfter mußte man den Stromanschluß am Tiegel reparieren. Eine Kontaktstelle, welche alle vier bis fünf Stunden gelöst werden mußte, mehrere Kiloampère führte und in der heißen, staubérfüllten Ofenatmosphäre unmöglich immer blank

und rein bleiben konnte, mußte häufigen Beschädigungen durch Abschmelzen, Funken- und Bogenbildungen usw. unterworfen sein.

Im großen ganzen wurde die eben geschilderte Arbeitsweise Mitte der Neunzigerjahre und darüber hinaus bis gegen 1904 ziemlich von allen Fabriken geübt und auch die Öfen waren sich im Wesen äußerst ähnlich. So unter-

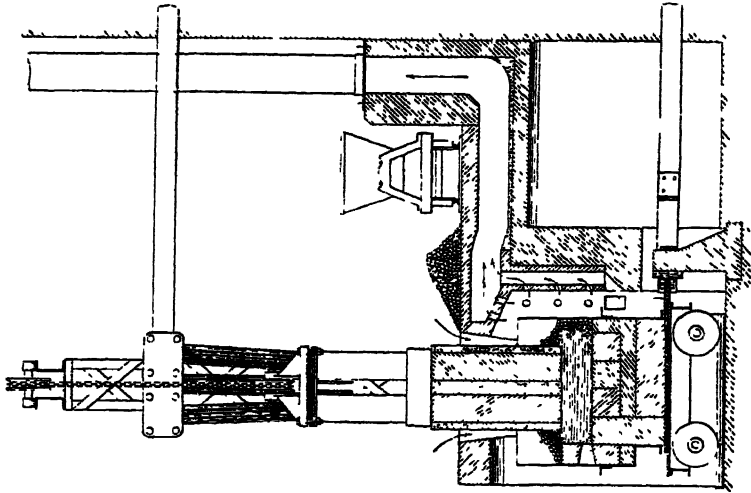



Abb 113b

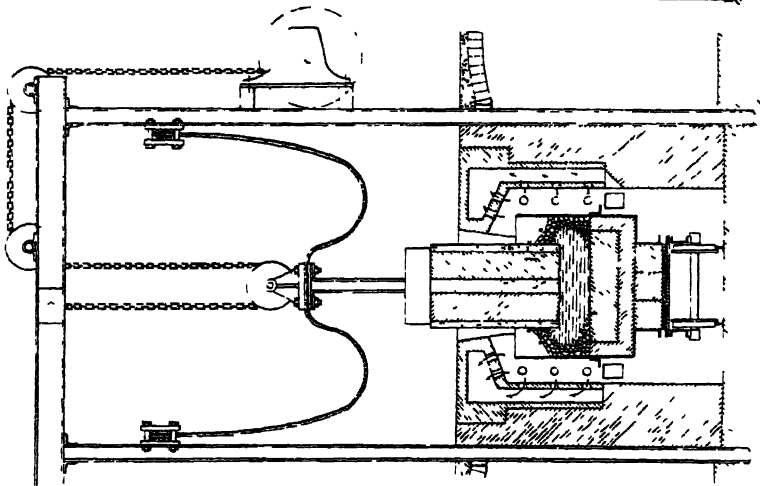



Abb 113a

scheidet sich der Ofen von T o n n e r[1]), welcher in Deutschland in Gebrauch stand hauptsächlich nur durch die Form des Arbeitsherdes und seiner Einführung in den Ofenschacht Er arbeitet eigentlich ohne Tiegel. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Eisenplatte *a*, welche durch ein 20 cm hohes Kohlenfutter *k* geschützt ist (Fig 116) ausgebreitet und erschmolzen, dabei bildet sich eine Art Krater um den Elektrodenblock und bei fortgesetzter Arbeit bildet sich im Produkt, welches sich trichterförmig in der Mitte aus-

höhlt, von selbst eine Art Tiegel, da die Schmelze in der Mitte länger flüssig bleibt, wie an den Rändern. Übrigens ersetzt der gegen Luftzutritt durch die dicht eingesetzte Türe *D* geschlossene Schacht beim losen Aufschütten die Tiegelwände, indem er das Material zusammenhält.

Abb. 113 c.

Auch die Öfen der Société Electrometallurgique des Procédés Gin Leleux, welche in Meran, in Savoyen, Italien, Spanien usw. meist in Anlagen von 2000 HP in den Neunzigerjahren in Tätigkeit gesetzt wurden, hatten fahrbare Tiegel. Der Boden des Tiegels wurde zunächst wieder mit gutleitenden Kohleplatten ausgelegt, zu ihrem Schutze wurden diese aber durch eine zweite Schicht minderer Kohle bedeckt. Die Beschickung des Ofens erfolgte von oben (Abb. 113 a—d), die Gase

wurden durch eine, in der Ruckwand des Gemauers angebrachte Öffnung seitlich abgezogen

Die Betriebsweise war von der sonst ublichen etwas verschieden Solange es ging, wurde namlich das Produkt aus dem fahrbaren Tiegel abgestochen und in einen, gleichfalls fahrbaren Kessel gelassen Man fuhrte das noch

Abb 113 d

gluhende Material in diesem Kessel in den Kuhlraum, in welchem es erst vollig einfror Erst als das Abstechen nach mehrmaliger Verwendung des Tiegels immer schwieriger wurde, begann man in den betreffenden Tiegeln auf Blockkarbid zu arbeiten. Dann wurde der Tiegel nach und nach bis oben mit Schmelze angefullt, die Elektrode wurde herausgehoben und sofort heiß in einen andern, fahrbaren Tiegel eingesenkt, der Inhalt des ausgefahrenen

Tiegels wie gewöhnlich weiter behandelt. Die hergestellten Blöcke hatten das Gewicht von 900—1000 kg, was damals sehr viel war, da man früher erst Blöcke von 120—500 kg hergestellt hatte, die Öfen nahmen denn auch schon etwa 7500 Amp (entspr ca 300 HP) auf. 6 Tiegel waren gewöhnlich in Serie geschaltet und standen gleichzeitig in Betrieb

Mit Ausnahme der Elektrodenblöcke, welche einem schnelleren Verschleiß ausgesetzt waren, sollen die Bestandteile des Ofens und der Tiegel selten reparaturbedürftig gewesen sein, die Bodenplatten der Tiegel sollen beispielsweise ein Jahr lang gehalten haben.

Dieser Prozeß stellte also die Kombination eines Abstich- und eines Blockverfahrens vor Man versuchte das Abstechen durch längere Arbeitsperioden dadurch zu ermöglichen, daß man beim Schmelzprozeß darauf hin arbeitete, daß sich eine Kruste von unveränderter Beschickung mit etwas Schmelze an der Außenwand bildete und über die Schmelze an den Seiten gegen die Mitte zu ausdehnte, um in Umgebung der Abstichlöcher lockereres Material zu haben und während des Abstechens die Elektroden ruhig senken zu können, ehe daß noch unverändertes Material von oben her einbrach Auch wurde die Bildung eines Lichtbogens möglichst vermieden, es wurde vielmehr angestrebt, den Strom durch die Schmelze zu leiten und hauptsächlich mit Widerstandsheizung zu arbeiten Die etwas größeren Dimensionen der Öfen scheinen diese Arbeitsweise erleichtert zu haben; doch ist es nicht anzunehmen, daß sie ganz ohne Lichtbogenbildung gelang.

Auch in Schweden arbeitete man in ähnlichen Öfen mit Tiegeln eine Zeitlang auf Abstich, dann auf Blockbildung.

In allen diesen Tiegelöfen entsteht also gleich zu Anfang des Betriebes geschmolzenes Produkt, welches den Boden überdeckt, der als eine Elektrode dient und der Strom fließt von da ab von der oberen Blockelektrode zu der Schmelze Die Möglichkeit einer solchen Arbeitsweise ist dadurch gegeben, daß das geschmolzene Kalziumkarbid bei den herrschenden hohen Temperaturen stromleitend ist Dank seiner geringen Wärmekapazität erstarrt dann das Karbid an der Oberfläche und an den Seiten und nur der innere Kern bleibt bis zum Ende im Schmelzfluß, die geringe Wärmeleitfähigkeit des Karbids wirkt dabei günstig, denn sie verringert die Wärmeverluste, verhindert vorzeitiges Einfrieren, hat freilich auch zur Folge, daß das völlige Erstarren und Auskühlen des Blockes ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt

Das Nachfüllen von frischem Material wurde praktisch meist derart gehandhabt, daß man Beschickungsgemisch mit Schaufeln um den Lichtbogen häufte, sobald dieser frei zum Vorschein kam Dieses „Zudecken" des Lichtbogens wurde solange fortgesetzt, bis der Tiegel und meist auch bis der auf denselben aufgesetzte Rand und Trichter vollgefüllt war

Diese Art von Tiegelöfen konnte nur in ziemlich kleinen Dimensionen ausgeführt werden, in welchen man einen Block von etwa 70—90 cm Stärke erzeugte. Das Herausheben größerer Blöcke hätte wohl zu große Schwierigkeiten bereitet. Man konnte demgemäß nicht gut mehr wie 300 bis allerhöchstens 500 HP auf eine Einheit wirken lassen. Um mit der üblichen Maschinenspannung zu arbeiten, schaltete man mehrere Tiegel in Serie, bei 200—220 Volt z. B. 5—7. Starke Stromschwankungen beim Ein- und

Ausschalten der Tiegel waren unvermeidlich. Die markantesten Nachteile dieser Arbeitsweise waren.

1. Schlechte Wärmeausnutzung.
2. Schlechte Materialausnutzung (weil nur ein Teil des Beschickungsmaterials in geschmolzenes Produkt übergeführt werden konnte, der Rest aber nur teilweise wieder verwendbar war. Verluste infolge Verstaubens, Rauchens des Ofens, Verbrennung durch Luftzutritt usw.).
3. Starker Elektrodenverschleiß infolge schnellen Abbrandes
4. Umständliche Manipulation, welche viel manuelle Arbeit erforderte.
5. Nur in kleinen Einheiten ausführbar
6. Serienschaltung mehrerer Tiegel.
7. Häufige Reparaturen, insbesondere der unteren Stromanschlüsse.
8. Großer Raumbedarf.

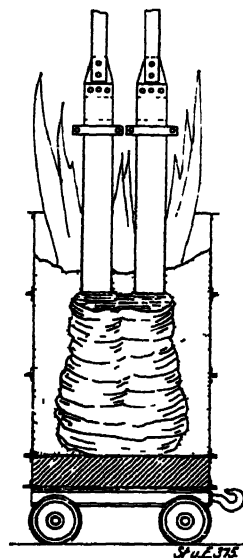
Als Vorteile waren diesen Nachteilen die gute Qualität des erhaltenen Produktes entgegenzuhalten, die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Arbeitsweise, die Verwendbarkeit unreinerer Ausgangsmateriale. Wo wenig Kraft zur Verfügung steht (300—400 HP) ist auch heute noch der Blockbetrieb der einzig mögliche

Die relativ niedere Ofenspannung bei gleichzeitiger hoher Ampèrezahl war bei Anwendung von Wechselstrom ungünstig, weil die Phasenverschiebung hierdurch ziemlich groß wurde Bei niederer Spannung (30—40) Volt, arbeitete der Ofen besser, aber die Energieausnutzung war geringer, um so geringer, je höhere Ampèrezahlen man zur Anwendung brachte — und dies stand anfangs auch einer Vergrößerung der Wechselstrom-Einheiten im Wege. Trotzdem wurde Wechselstrom bevorzugt. Bei höherer Spannung (70—80 Volt) war zwar die Energieausnutzung eine bessere, dafür kam es leicht zu Überhitzungen, der Ofen rauchte und dampfte stark, und man litt unter der Staubplage

Die Hintereinanderschaltung mehrerer Öfen war so unbequem und beanspruchte die Maschinen infolge der unvermeidlichen Stromschwankungen so stark, daß sie sich nicht lange halten konnte. Beim Ausschalten schloß man die Tiegel erst kurz und löste den Kurzschluß erst wieder beim nächsten Einschalten, oder es wurden beim Ausschalten eines Tiegels alle gleichzeitig in Serie geschalteten Öfen abgestellt, dann wieder angefahren Die Stromleitungen, welche zum Ausschalten erforderlich waren, konnten ein gewisses nicht zu geringeres Längenmaß nicht unterschreiten, was abermals bei Wechselstrom eine Verringerung der Phasenverschiebung erschwerte.

Abb. 114.

Um diesen Übelstand wenigstens zu verringern, ging man dazu über, eine Serienschaltung von zwei Lichtbögen in einem Ofen zu vereinen. Statt einer vertikalen Elektrode verwendete man also deren zwei (Abb 114), ließ den Lichtbogen von der einen Elektrode zur Schmelze von dieser zu der zweiten Elektrode übergehen und umging dabei die untere Strom-

anklemmung am Boden, welche ohnedies im Betrieb soviel zu schaffen machte. Das einmal schon gebildete Karbid gelangte bald außerhalb des Bereiches der Stromlinien und bildete keinen nutzlos energieverschwendenden Widerstand mehr.

Jede der beiden Elektroden war anfangs und noch durch lange Zeit separat aufgehangt und wurde, unabhangig von der anderen reguliert Im Tiegel bildeten sich zunachst zwei Schmelzzonen, welche sich erst im weiteren Verlauf der Operation vereinigten Die hergestellten Blocke waren großer wie bisher, aber unformig und mit viel anhaftendem ungaren oder noch unveranderten Materialien behaftet, ihre weitere Manipulation war bei ihrem hohen Gewicht (etwa 1000 kg) nicht immer leicht und bequem Im ubrigen arbeiteten diese

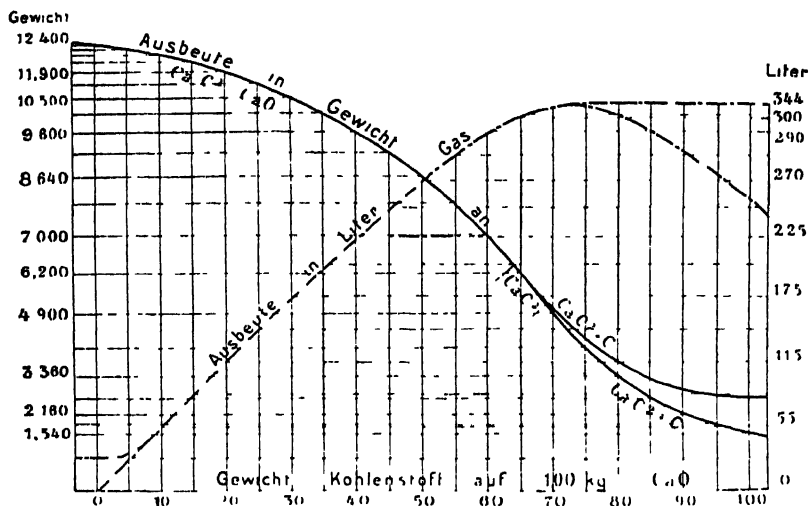



Abb. 115.

„Zwillingsofen" gut, sie ermoglichten es, die Belastung der einzelnen Tiegel auf 500 HP zu erhohen und bedeuteten unlaugbar einen, nicht unwesentlichen Fortschritt Nach Conrad[1]) lieferte der Serienofen eine um 20 % hohere Ausbeute

Zur Charakteristik des Blockbetriebes konnen die Mitteilungen herangezogen werden, welche Keller beim 3 Azetylen-Kongreß in Paris im Jahre 1900 machte und deren Substrat in beistehendem Diagramm graphisch zusammengefaßt ist (Abb 115) Auf der Abszisse sind die Teile Kohle angegeben, welche auf 100 Teile Kalk verwendet wurden Theoretisch sollten rund 64 kg Kohle auf 100 kg Kalk kommen Man sieht aus dem Diagramm (in welchem die Ordinate links die Kilogramme Kalziumkarbid angibt, welche in 24 KW-Stunden erzeugt wurden, die Ordinate rechts die Liter Azetylengas, welche aus je 1 kg des betreffenden, der gleichen Abszisse entsprechenden Kalziumkarbid-Sorte bei 15° und 760 mm gewonnen wurden und einen Maßstab fur die Qualitat des Karbids bilden), daß die erzielte Kalzium-

[1]) Eisen u Stahl XXVIII, 743 (1908)

karbidmenge mit dem Kalküberschuß wächst und um so geringer wird, je mehr Kohle man zufügt. Aber die Qualität des erzeugten Karbides ist, wie man der andern Kurve entnimmt, bei Anwendung überschüssigen Kalks eine viel geringere. Am günstigsten arbeitet man etwa mit 55—60 Teilen Kohle. Bei höherem Kohlezuschlag wird zwar die Qualität des Karbids eine noch bessere (am besten bei etwa 72 Teilen Kohle) aber die Ausbeute an Karbid sinkt so rasch, daß das Gesamtergebnis stark darunter leidet Die betreffenden Versuche wurden in (Meraner) Öfen mit 7500 Amp. und 30 Volt Herdspannung ausgeführt.

An Material wurden auf die Tonne Karbid verbraucht:

Koks oder Anthrazit	800—1000 kg
Kalk	1080—1200 ,,
Elektroden	40— 70 ,,

Bei Anwendung von Holzkohle stieg der Kohlenverbrauch um 40—50 % hauptsächlich infolge des rascheren Abbrandes derselben.

Theoretisch sollten zur Erzeugung von 1000 kg CaC_2 1438 kg Reaktionsgemisch erforderlich sein, die Zusammenstellung ergibt also, daß der Materialverlust 30—50 % betrug.

Der geringste Kraftaufwand, mit welchen man damals pro 1 kg Karbid zu rechnen hatte, betrug:

beim Abstichbetrieb	5,7 Kilowattstunden
beim Blockbetrieb	7 ,,

entspr einer maximalen Ausbeute von 1,54 t bzw 1,25 t Kalziumkarbid pro Kilowatt-Jahr

Die Kosten der Herstellung des Kalziumkarbids wurden damals für verschiedene Werke recht verschieden angegeben, sie sollen 1899 in Meran und am Niagara etwa 7/5 bis 8 Pfund pro Tonne, in andern Werken (z B in den Pyrenäen) bis zu 12 Pfund pro Tonne nach K e r s h a w betragen haben Man wird aber wohl nicht weit fehlen, wenn man die damaligen durchschnittlichen Kosten mit etwa 200 Mk pro Tonne beziffert, wenn auch mit dieser Zahl nur die Größenordnung erfaßt werden kann

b) Kontinuierlich arbeitende Öfen ohne Abstich.

Obgleich diese Ergebnisse immerhin dafür sprechen, daß die Karbidfabrikation um die Jahrhundertwende einen Ausbildungsgrad besaß, der ein sicheres Arbeiten zuließ und gutes Produkt lieferte, bot die primitive Ofenarbeit noch lange nicht das Bild eines wohldurchgebildeten Verfahrens und dies ließ das Bestreben nach Verbesserung und Vervollkommnung nicht zur Ruhe kommen, angestachelt wurde es noch durch die Karbid-Krise, welche im Jahre 1899 einsetzte und 1901 manche Betriebe dazu zwang, ihre Werke still zu legen

Das Ziel der chemischen Technik und ganz besonders jener Fabrikationsmethoden, welche elektrische Energie als Fabrikationsfaktor zur Anwendung bringen, geht notwendigerweise dahin, jeden Prozeß, wenn nur möglich, kontinuierlich zu gestalten, weil man auf diesem Wege stets die höchste Ökonomie mit einfachster Arbeitsweise in größeren Aggregaten verbinden

kann. Bei der Herstellung fester Produkte, bei bloßem Reinigungs- oder Raffinationsverfahren gelingt es nicht immer, dieses Ziel zu erreichen, aber die Gewinnung flüssiger, schmelzflüssiger und gasförmiger Produkte läßt sich fast immer auf kontinuierlichem Wege am rationellsten durchführen.

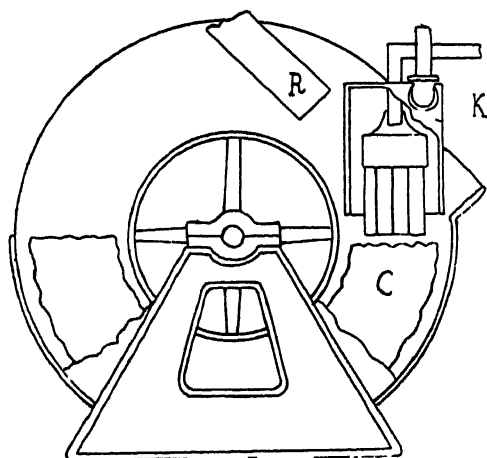



Abb. 116.

Bei der Kalziumkarbidfabrikation scheiterte dieses Bestreben zunächst an den Schwierigkeiten des Absticlies und da sich dieselben solange nicht beheben lassen wollten, versuchte man es zunächst, den Prozeß ohne Abstich ununterbrochen führen zu können, indem man die Apparatur zu diesem Zwecke abänderte. Man trachtete z. B. das Gemisch in ununterbrochener Bewegung durch den Lichtbogen zuführen, oder Tiegel zu verwenden, welche unten nicht ganz abgeschlossen wurden, sondern zwischen einer pilz- oder konusförmigen Bodenelektrode und dem Tiegelrand einen Ringspalt frei ließen [1]) durch welchen zwar Schmelze, aber keine festen Bestandteile durchtreten sollten u. a. m.

Von allen diesen Versuchen drang nur einer durch die Verwendung rotierender Öfen, welche den Blockbetrieb zu einem ununterbrochenen gestalten ließen, zwar doch nur ein Kompromiß bildeten, immerhin aber als ein nennenswerter Fortschritt anzusehen waren.

Einen derartigen, von Horry konstruierten Ofen[2]) verwendete man lange in Amerika bei der Union Carbide Co mit gutem Erfolge. Der Ofen (Abb. 116) bietet den Anblick einer 1 m breiten Trommel von 3,5 m Durchmesser, welche um eine horizontale Achse drehbar angeordnet ist. Eine konzentrische innere Trommelwand grenzt den äußeren, dadurch ringförmig werdenden Raum dieser Trommel als Arbeitsraum ab. Alle diese Ofenteile sind aus Eisen hergestellt. Während des Betriebes wird die Trommel durch Zahnradantrieb in langsame Drehung um ihre Horizontalachse versetzt, die sie eine ganze Umdrehung in etwa drei Tagen vollführen läßt.

Die später schief gegeneinander aber zuerst vertikal eingeführten Kohle-Elektroden sind 1 m lang und bestehen aus Bündeln von je 4 Stäben vom Querschnitt 10·10 cm. Der Strom fließt (wie bei den „Zwillingsöfen" S. 149f.) von der einen Elektrode zur Schmelze, von dieser zur zweiten Elektrode zurück. Die Regulierung findet, den bisherigen Anordnungen ungleich, nicht durch Stellung der einzelnen Elektroden statt, sondern durch Vor- oder Zurückrücken der Trommel mittels einer einfachen sinnreichen, selbsttätigen Vorrichtung, welche Horry patentiert worden

[1]) Siemens & Halske D. R. P. 97 406.
[2]) D. R. P. 98 974. U. S. A. Pat. 597 880, 656 156, 657 736.

ist[1]). Das Wesen dieser Reguliervorrichtung besteht darin, daß ein Zahnantrieb auf einer Welle derart beweglich ist, daß es mit dem Zahnrad eines Rückantriebes oder eines Antriebes nach vorn (dieses Zahnrad ist auf der Abb. 117 zu sehen) in Eingriff gebracht werden kann. Steigt der Strom über eine gewisse Intensitätsgrenze, so rückt er den Zahnantrieb in das Zahnrad ein, welche die Trommel weiterbewegt. Dadurch wird der Abstand der Elektroden von der Schmelze vergrößert, bis die normale Stromintensität wieder erreicht ist. Sobald dies erreicht ist, gleitet der Zahnantrieb von selbst wieder zurück und die Trommel bleibt stehen. Sinkt umgekehrt die Stromstärke unter das gewollte Maß, so gelangt der Zahnantrieb in das Zahnrad, welches eine rückläufige Bewegung der Trommel auslöst, der Abstand der Elektroden von der Schmelze steigt dabei, bis der Zahnantrieb bei Herstellung der normalen Stromstärke wieder außer Eingriff tritt und die Trommel ruhen läßt.

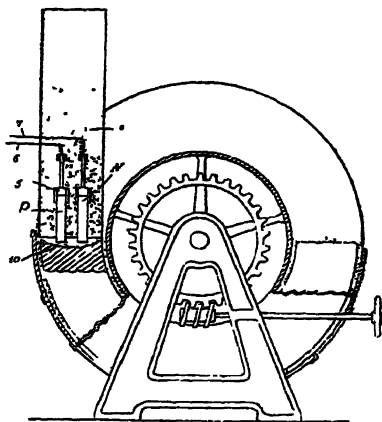
Außen laßt sich die Trommel, bzw. ihr ringförmiger Arbeitsraum durch eine Reihe einzelner Eisenplatten von 1 m Breite und ca. 30 cm Höhe abdecken, welche man leicht anklemmen oder abnehmen kann, um den jeweiligen Arbeitsherd nach außen abzuschließen, oder zur Entfernung des erstarrten Karbids zu öffnen und zugänglich zu machen.

Abb. 117.

Die beiden Elektroden, durch welche Wechselstrom mit 110 Volt Spannung und ca. 1400—1800 Amp. Stromstärke geleitet wurde, hingen auf der absteigenden Seite der Ofentrommel in den Arbeitsherd hinab. Das Material wurde nur in dünner Schicht in Arbeit genommen und konnte deshalb in pulverförmigem Zustande von oben eingeführt werden Die feststehenden Elektroden befanden sich dabei innerhalb dieses Einfüllrohres, durch welche die Beschickung herabfiel und blieben dort gegen Luftzutritt und Abbrand besser geschützt als in den Tiegelöfen

Im Jahre 1903 waren 70 derartiger Öfen in der Union Carbide Co in zwei parallelen Reihen aufgestellt und durch einen Mittelgang getrennt. Dem Mittelgang abgekehrt waren die sinkenden Hälften der Trommeln angeordnet, in welchen die Karbidbildung vor sich ging, dem Mittelgang zugekehrt die aufwärts bewegten Schmalseiten, welche das feste, abgekühlte Karbid enthielten, das nun nach Abnehmen der einzelnen Eisenplatten bloßlag und mittels pneumatischer Meißel herausgebrochen wurde Es war in der Regel von den Ofenwänden durch eine, etwa 4 cm dicke Schicht unveränderten, oder ungaren Materials getrennt, welches abgelöst und vom guten Produkt geschieden wurde.

Der Horry-Ofen[2]) erlaubte also eine ununterbrochene Arbeit, er

---

[1]) U S A Pat 655 779, 656 156, D. R P 134 028.

[2]) Die U S. A Pat von Morehead Nr. 664 333 (1900), 782 917 (1905) und das U S. A. Pat 826 744 (1906) von Price behandeln die Entwicklung welche dieser Ofen

vermied den überflüssigen Hin- und Hertransport der fahrbaren Tiegel, er verringerte die Löhne, die Materialmengen, welche unter Wärmeverlust angeheizt und dann erkalten lassen wurden, die Materialverluste durch ungares oder ungeschmolzenes Gut, das in dicker Schicht an den Blöcken hing, den Elektrodenverschleiß durch Abbrand, weil die Elektroden nicht mehr in Arbeitspausen, noch glühend heiß, der Lufteinwirkung ausgesetzt wurden. Die automatische Stromregulierung vereinfachte nicht nur die Betriebsführung, sondern sie verbesserte die Stromausnutzung und ergab gleichmäßigeres Produkt

Diese Vorteile waren bedeutend genug, den H o r r y - Ofen noch zu einer Zeit konkurrenzfähig zu machen, zu welcher der Blockbetrieb in Tiegelöfen schon nicht mehr mitkonnte

c) Abstichbetrieb in einherdigen Öfen.

Denn nach und nach hatten die Erfahrungen, welche man nicht nur bei der Kalziumkarbidfabrikation, sondern auch bei verwandten Fabrikationen, wie Ferrosilizium usw gesammelt hatte, die Kenntnis des Ofenbetriebes soweit heranreifen lassen, daß es endlich möglich wurde, den Abstichbetrieb allgemein einzuführen, welcher erst eine rationelle, ökonomischere Arbeit in sehr großen Einheiten zuließ

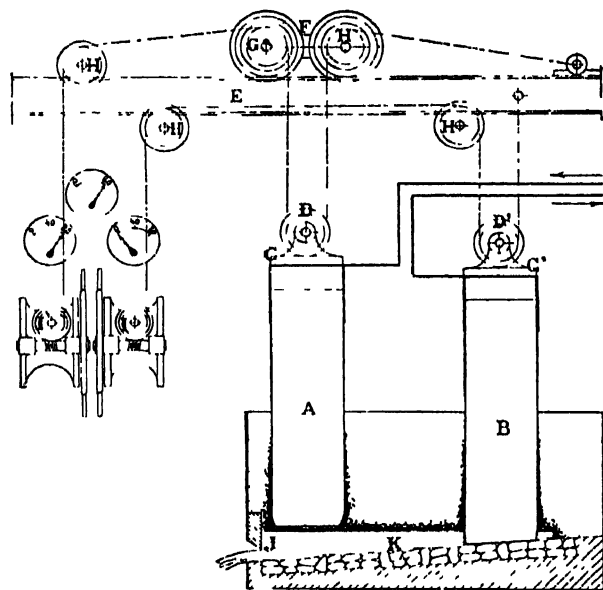



Abb 118.

Man hatte zunächst beim Betriebe der Zwillingsöfen (s S 149) die Beobachtung gemacht, daß die höhere Belastung des Ofens eine leichtflüssigere Schmelze lieferte, welche besser für den Abstich geeignet war, man suchte gelegentlich die Wirkung dieser Verbesserung noch zu erhöhen, indem man die Elektrodenzahl vermehrte Schon früher hatte man es wohl versucht, den Abstich dadurch zu erleichtern, daß man das Material in Umgebung des Abstichloches durch elektrische Heizung zu schmelzen versuchte, indem man etwa nach B i n g h a m[1]) eine Hilfselektrode aus Eisen oder Kohle mit der oberen Elektrode verband, an das Abstichloch ansetzte, welches mit der Bodenelektrode durch

in der U n i o n C a r b i d e C o einführ, desgleichen die U S A Pat 827 743, 827 744, 827 745, 855 476, 855 477, 886 856 (letztere betreffen schon Abstichöfen)

[1]) Brit Pat 4336 et 1906

die Schmelze und den Karbidpfropfen in leitender Verbindung stand, um die Durchschmelzung des Abstichloches so zu bewirken, oder wenigstens zu unterstutzen

Den ersten Karbidofen mit unabhängiger Lichtbogenerhitzung fur den Abstich scheint K e l l e r konstruiert und angewendet zu haben Die Herdsohle seines Ofens (Abb. 118) war, wie gewöhnlich mit Kohle (aber sonderbarerweise mit Stuckohle) *K* ausgekleidet, die beiden vertikalen Elektroden *A* und *B* konnten mit Hilfe entsprechender Bewegungsvorrichtungen bis zur Berührung der Herdsohle gesenkt und unabhangig voneinander reguliert werden Der Betrieb glich im allgemeinen demjenigen, welcher für den Blockbetrieb Norm geworden war mit dem wesentlichen Unterschiede, daß man es in der Hand hatte, die Temperatur der Schmelze durch Regulierung der einen Elektrode in unmittelbarer Nahe der Abstichoffnung zu beeinflussen, die Temperatur der Schmelze daselbst kurz vor dem Abstechen durch Bildung eines starkeren Lichtbogens hoher zu halten, um die erforderliche Leichtflussigkeit an dieser Stelle zu erwirken

Die Übung, welche man mittlerweile im Betriebe elektrischer Öfen erlangt hatte, fuhrte zu dem Kunstgriff, das Ausfließen der Schmelze dadurch zu erleichtern, daß man 5—10 Minuten vor dem Abstechen aufhorte, das verbrauchte Beschickungsmaterial durch neues zu erganzen, um die Temperatur der Schmelze hoher steigen zu lassen, sie durch und durch gar werden zu lassen und in leichtflussigere Form uberzufuhren (s. dazu S 141)

Diese Maßregeln mit einer an und fur sich hoheren Belastung des Ofens verbunden, welche die Flussigerhaltung des Schmelzgutes auch bei Anwendung niederer Spannung begunstigt, ein glatteres Durchschmelzen des Produktes bewirkt, die Auflosung der Verunreinigungen befordert und die Abscheidung derselben, oder die Bildung strengflussiger Massen erschwert, ja uberwindet, solange die Verunreinigungen eine praktische Grenze nicht uberschreiten, machten das Wesen der ersten Verfahren aus, mit Hilfe deren es gelang den Abstichbetrieb einzufuhren und die lange Zeit so gefurchteten Schwierigkeiten desselben endgultig zu uberwinden

Die ersten Öfen, derer man sich mit dieser Betriebsweise bediente, unterschieden sich nur wenig von den fruher verwendeten Nach der schwedischen Fabrik in Alby, welche als erste diese Anordnung beim Abstichbetriebe verwendete, nannte man sie Alby-Ofen Obgleich ihre Tiegel fur Abstich eingerichtet waren, also fur gewohnlich stabil waren, stellte man sie nach wie vor auf ein Fahrgestell, teils aus alter Gewohnheit, teils weil sie doch von Zeit zu Zeit zwecks Reparatur herausgefuhrt werden mußten Dies war besonders dort haufiger vonnoten, wo man nur mit einem Elektrodenblock arbeitete und den Tiegelboden noch als zweite Elektrode benutzte Man verwendete einen Rost aus Stahlguß als Boden und uberdeckte ihn mit aufgestampfter Teer-Kohlenmasse, daruber kam ein trichterformiger Kasten aus Eisen mit feuerfester Auskleidung

Um den Bodenanschluß dauerhafter zu machen, schloß man den Tiegel-

---

[1]) Diese Arbeitsweise erleichterte zwar das Abstechen, sie erwies sich fur den angestrebten Zweck als nutzlich, sie ist aber an sich irrationell und sie wurde spater wieder verlassen, als man nicht mehr mit Abstichlochern von blos 6—7 sondern von 20 cm Weite arbeitete.

boden später durch einen kompakten Kohlenblock ab, den man nach einer oder zwei Seiten über den Tiegelquerschnitt hinaus durch die Tiegelwand treten ließ, um den Stromanschluß direkt an die Kohle zu klemmen (Abb. 119). Außerdem suchte man ihn durch ein luftdichtes und feuerbeständiges Futter vor Angriff zu schützen. Eine andere, ebenfalls gute Konstruktion be-

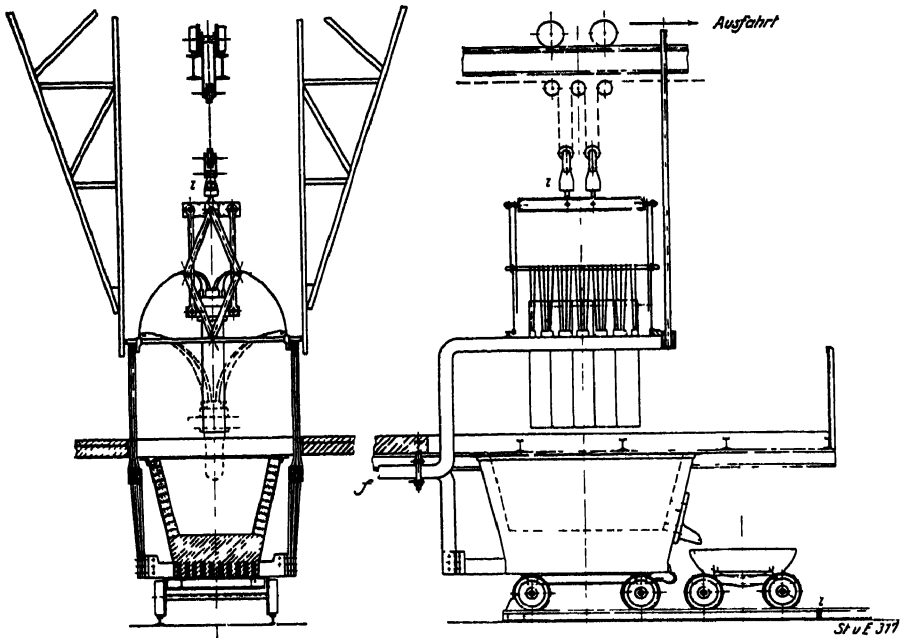



Abb. 119.

stand darin, den Boden unten durch einen eisernen Kühlmantel abzuschließen, durch welchen man Wasser durchleitete und an welchen man die Kabelschuhe unmittelbar anschließen konnte.

Diese Stromanschlüsse hielten viel besser stand und sie wurden bei der neuen Betriebsweise, bei welcher ein An- oder Abschalten doch selten notwendig geworden war, auch viel weniger stark beansprucht.

Im übrigen wurden die Öfen größer dimensioniert als bisher und auch höher belastet. Die Belastung hielt sich in der ersten Zeit in den Grenzen von 400—800 HP pro Ofen, allmählich ging man dazu über größere Öfen zu bauen, als man die Erfahrung machte, daß diese noch günstiger arbeiteten und steigerte die Belastung der Einheit auf 1200—1500 HP.

Alle derartigen Öfen hatten nur einen Herd und wurden mit Einphasenstrom betrieben. Sie wurden von Zeit zu Zeit in einen fahrbaren Kessel abgestochen, welchen man an die Öfen heranführte und dessen Inhalt man dann ähnlich bearbeitete, wie früher den im Ofen erschmolzenen Block.

Auch heute dürfte man einherdige Öfen für Einphasenstrom kaum in größeren Dimensionen bauen als für 1500 HP, bei Serienschaltung bis ca. 3000 HP.

Bis zum Jahre 1904 beherrschte der Blockbetrieb noch die ganze Karbidindustrie. Von diesem Jahre ab begann aber eine Fabrik nach der andern zum Abstichbetrieb überzugehen; denn als eine, dann mehrere Fabriken damit anfingen, mußten die andern alle nachfolgen, weil der Betrieb wesentlich vereinfacht und also verbilligt wurde. Die Lohnkosten wurden etwa auf die Hälfte herabgedrückt, der Materialverbrauch sank, die Kraftersparnis war erheblich, Reparaturen wurden seltener, auch der Elektrodenverschleiß durch Abbrand wurde geringer usw. Man kann den Umfang der Ersparnisse, welche durch den Übergang zu dieser Arbeitsweise ermöglicht wurden auf rund 30 Mk. pro Tonne Kalziumkarbid schätzen, das sind also auf rund 15—20 % der Gesamtspesen. Durch die Verwendung etwas größerer Einheiten mit höherer Belastung wurde der Raumbedarf der Öfen bei gleicher Produktion geringer, die Leistungsfähigkeit der Fabriken konnte ohne Vergrößerung der Baulichkeit erhöht werden.

d) Mehrherdige Öfen mit Abstich.

Wenn es auch schon 1900 klar zu Tage lag, daß eine wesentliche Verbesserung des Karbidbetriebes nur dann möglich sein würde, wenn man die Öfen vergrößerte, mußten erst mannigfache Erfahrungen lehren, auf welche Art diese Aufgabe zu lösen war, wie denn der Fortschritt der Karbidindustrie deshalb nur ganz langsam und schrittweise vor sich ging, weil man nicht etwa neue Ideen brauchte, an denen es gefehlt hatte, wohl aber, weil es noch an jeder Erfahrung im Betriebe elektrischer Öfen fehlte, die eben ein Novum waren. Rückblickend mag es überraschen, daß der Abstichofen, wie er nach so langen Bemühungen endlich in den ersten Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts für die Karbidfabrikation verwendet wurde, kaum eine neue Idee zum Ausdruck brachte, welche nicht schon in der allerersten Konstruktion des Siemens- oder Willson-Ofens enthalten war und doch: wieviel Arbeit und Intelligenz war dazu nötig gewesen, das mit 500 KW auszuführen, was spielend mit einem KW gelungen war!

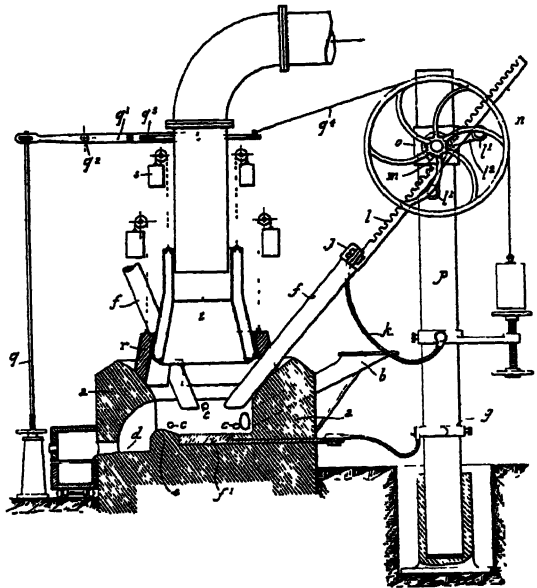



Abb. 120

Nun es aber gelungen war den Abstichbetrieb einzuführen, größere Einheiten herzustellen und in Betrieb zu halten, sah man sich doch bald wieder vor eine praktische Grenze bei der Vergrößerung des Ofens gestellt, die man

am ehesten zu überschreiten hoffte, indem man mehrere Heizherde in einem Ofen vereinigte. Den ersten Schritt dazu hatte man ja schon bei Konstruktion von Zwillingsöfen mit Serienschaltung getan (s. S. 149 f.), welche eigentlich als

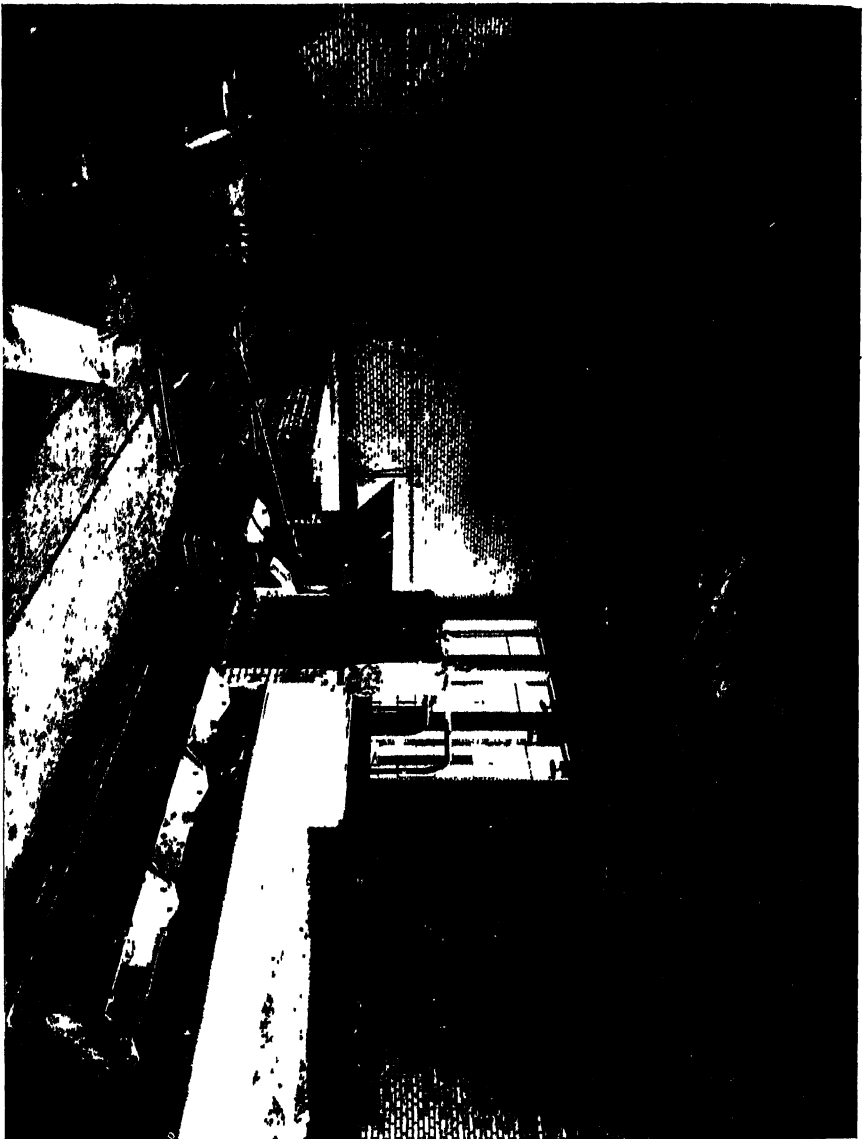



Abb 121 Carbidofen von S & H

zweiherdige Öfen anzusehen sind und die erzielten Erfolge waren gute gewesen. Einen Schritt weiter ging B e r t h o l u s schon im Jahre 1902 in B e l l e-g a r d e (Frankreich) indem er drei Elektroden und drei Heizherde in einem

Ofen vereinigte, welchen er mit Dreiphasenstrom betrieb (Abb. 120, auf welcher freilich nur 2 der 3 Elektroden sichtbar sind). Es gelang dadurch eine Belastung von 1500 HP in einem Ofen zur Wirkung zu bringen (also etwa 500 HP pro Herd) und das war für damals schon viel! Wenn man mit diesem Ofen noch keinen durchschlagenden Erfolg erzielte, so lag dies daran, daß eine noch dickere Karbidschicht als bisher für den Abstich durchzustechen war, und daß der Abstich damals doch noch nicht genügend durchgebildet war.

Aber derartige Schwierigkeiten konnten die notwendige Entwicklung jetzt nicht mehr aufhalten und so wurden diese Versuche zwei Jahre später in Jajce mit einem 4000 HP-Ofen und dann an mehreren anderen Stellen wieder aufgenommen und sie führten denn bald auch zu der schließlichen Ausbildung, welche der Karbidofen etwa um 1907 endlich erlangte und welche auch heute noch allgemeine Norm bei seinem Bau und seinem Betriebe bildet.

Beim Übergange von einherdigen zu mehrherdigen Öfen sah man sich, besonders dann, wenn man den Bodenanschluß aufließ und mit Dreiphasenstrom und drei Elektrodenblöcken arbeitete vor die neue Schwierigkeit gestellt, daß eine bedeutende Stromstreuung auftrat. Der Heizstrom, der nicht mehr zwangläufig zum Ofenboden geführt wurde, verhinderte es oft nicht, daß der Ofeninhalt und speziell in der Bodenzone ausfror. Diese unfreiwillige Blockbildung erschwerte aber wieder den Abstich, der ohnedies durch dickere Materialschichten geführt werden mußte. Der Strom ging vorzugsweise durch die Karbidbrücken über, die sich zwischen den Elektroden bildeten, welche man anfangs zur Konzentrierung der Erhitzung glaubte, nahe aneinanderrücken zu sollen, und der Rest, welcher sich auf den ganzen Ofen und dessen Wände verteilte, hatte nicht mehr genügende Intensität und wirkte nicht am richtigen Orte. Gerade bei der Anordnung, von der man erwartet hatte, daß sie die Blockbildung erschweren würde, fror der Ofen besonders leicht ein. Erst als man die Elektroden auseinanderrückte und den Strom dadurch zwang, durch größere Materialzwischenräume von einer Elektrode zur andern zu fließen, gelang der Schmelzprozeß besser, aber die Beobachtung dieser einen Maßregel genügt nicht allein. Nach W. Conrad, welcher die Entwicklung der Karbid- und Ferrosiliziumofen in dieser Zeit aktiv und erfolgreich mitmachte, sind für den klaglosen Betrieb großer Öfen in erster Linie folgende Grundsätze zu beobachten [1]).

1. Die Elektroden müssen sich von der sie umgebenden Ofenbeschickung frei brennen. Unter „Freibrennen" wird das Wegschmelzen und Verdampfen der die Elektrode unmittelbar berührenden Materiale verstanden. Die Elektrode umgibt sich dabei mit einem einige Millimeter dicken Gasmantel, welcher an ihr haftet.

Dieses Freibrennen ist notwendig, weil alle Materiale bei den in Betracht kommenden Temperaturen leitend werden, Koks, auch Holzkohle, Kalk, ja die Ofenwände erlangen eine Leitfähigkeit, welche von derjenigen der künstlichen Kohlen nicht mehr weit entfernt ist. Werden die Elektroden eng vom Beschickungsmaterial umgeben, so sinkt die Spannung mit steigender Temperatur, zugleich breitet sich der Strom über immer weitere Querschnitte des Ofens aus und durchströmt schließlich die glühend gewordenen Wände

---

[1]) Eisen u. Stahl XXVIII, 793 (1908).

ebenso wie die Beschickung. Die Konzentrierung der Energie auf den Ofenherd geht verloren, der Bestand des Ofens wird gefährdet und der Betrieb muß unterbrochen werden.

Ein Dauerbetrieb ist also nur möglich, wenn es gelingt, die Stromleitung in einem stabilen Zustand zu erhalten und das ist wieder nur möglich, wenn sich die Elektroden zu gut leitende Massen durch „Freibrennen" vom Leibe halten und sich mit einer Gasschicht umgeben, welche den größten Teil der Ofenspannung aufzehrt. Dieser Dampfmantel bildet dann den eigentlichen Reaktionsherd und ermöglicht die Aufrechterhaltung stabiler Zustände.

Alle Systeme, bei welchen hingegen die Ofencharge auf die Elektroden drückt, verstoßen gegen diesen Grundsatz, das „Decken" der Elektroden, welches in kleinen Öfen gut war (s. S. 148) schließt eine glatte Produktion im großen Ofen ganz besonders dann aus, wenn man ohne Bodenanschluß arbeitet.

2. Das haltbarste Ofenfutter entsteht durch Erstarren und Verschlacken der geschmolzenen Ofenbeschickung, zum Schutze der Ofenwände ist eine ausreichende Kühlung erforderlich.

Um dieses Postulat zu erfüllen, muß der Heizherd durch eine genügend große, mit Beschickungsmaterial ausgefüllte Distanz von den Ofenwänden entfernt gehalten werden. Praktisch hat es sich ergeben, daß selbst in den größten Öfen die Wand genügend kühl bleibt, wenn sie durch eine rund 1 m starke Schicht vom Herd getrennt ist. Dazu braucht man nur die Öfen richtig, d. h. weit genug zu dimensionieren. Allerdings ließ sich dies erst verwirklichen, als das Abstechen schon so gut durchgebildet war, daß man das Abstichloch ohne erhebliche Schwierigkeiten durch so dicke Materialschichten führen konnte. Dies gelang z. B. dadurch, daß man an das Ende einer 6 m langen Abstichstange eine Abstichelektrode montierte, durch welche man beim Abstechen einen mächtigen Teilstrom durchsandte (100 HP und selbst darüber) man konnte, wenn man diese Elektrode an starke Kabel schloß, einen halben Meter dicke Karbid- und Schlackenschichten in 20 Minuten durchschmelzen. In kleinen Öfen wäre eine solche Kraftverzweigung kaum möglich gewesen, in großen Öfen konnte man aber den Betrieb auch während der starken Stromentnahme für den Abstich dauernd und ruhig aufrechthalten. Die Abb. 122 zeigt eine solche Drehstrom-Ofenanlage für 4000—6000 Kilowatt.

Selbst in Entfernung von 1 m vom Ofenherd sind aber die Wände noch zu kühlen. Eine Wasserkühlung ist beim Karbidbetrieb wegen der Gefahr einer Azetylenbildung zu gefährlich, glücklicherweise reicht die zirkulierende Luft vollkommen zur Kühlung aus, wenn man den Ofen nur frei genug aufstellt, sie kann noch durch Panzerung des Ofens mit Eisenblech wirksamer gemacht werden.

3. Der Bodenanschluß ist womöglich zu vermeiden, weil er stets einen schwachen Punkt der Konstruktion bildet.

Diesen letzten Grundsatz, welchen Conrad (l. c.) aufstellt, haben die schwedischen und italienischen Fabriken, welche noch immer auch mit Mehrphasenstrom vorwiegend an den Bodenanschluß halten (sei es, daß sie mit Dreiecksschaltung und 2 Herden oder mit Sternschaltung 3 Herden und einer Nullverbindung arbeiten s. S. 25 f. und Abb. 35, 37) nicht befolgt. Für den Boden-

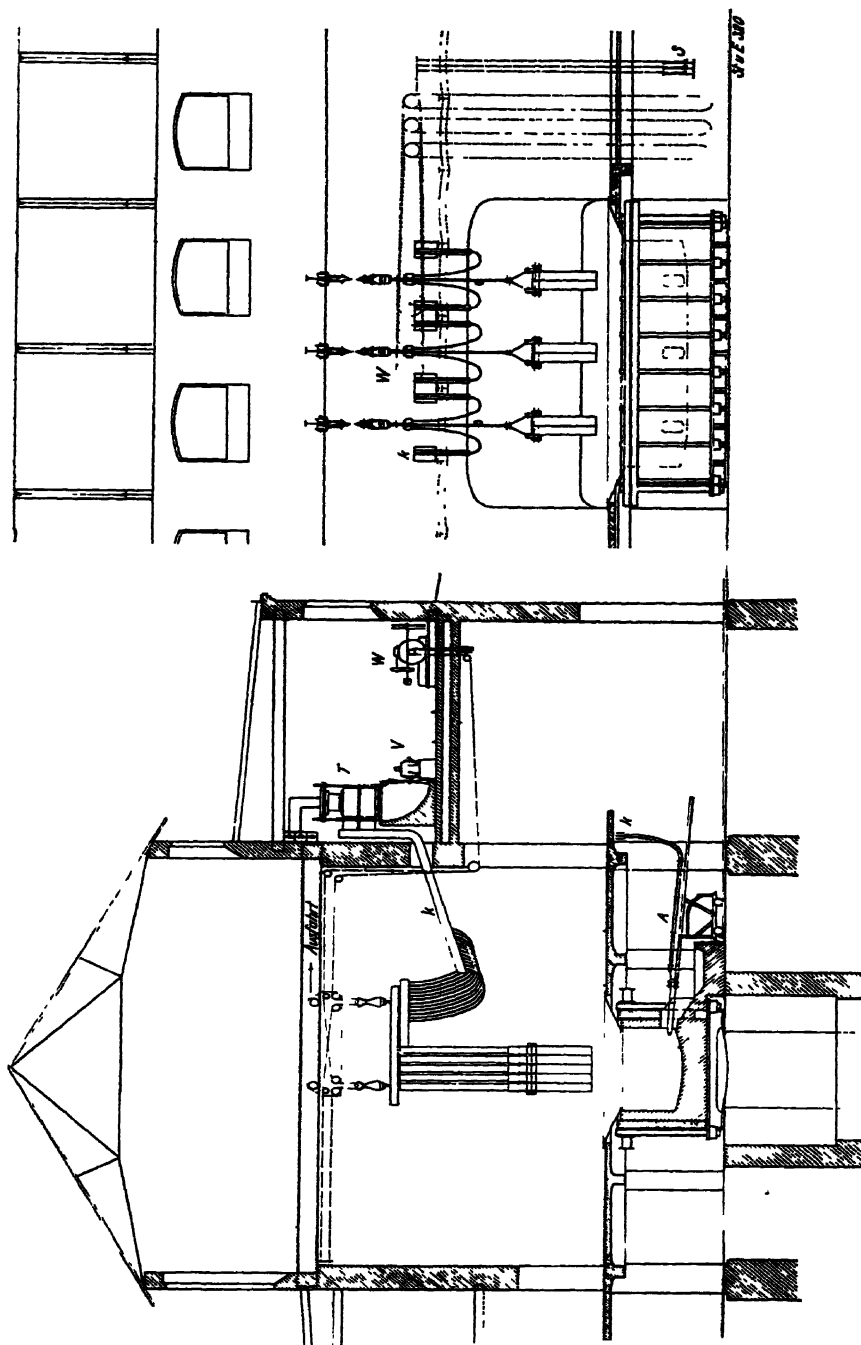



Abb. 122. Dreiphasen-Ofen mit Abstichelektrode A

anschluß läßt sich allerdings ins Feld führen, daß die Verbesserung seiner Konstruktion, die Verwendung von Wasserkühlung (in einem geschlossenen Eisenmantel ohne Gefahr einer Azetylenbildung) oder eines unten luftgekühlten Bodens, seine Empfindlichkeit verringert hat und daß man deshalb nicht auf die günstige Wirkung zu verzichten braucht, welche ein Bodenanschluß immerhin auf die Wärmeverteilung im Ofen ausübt, der speziell die Blockbildungsgefahr in den Bodenregionen verringert.

Diese Blockbildung kann aber keine ernste Gefahr mehr bedeuten, seitdem Helfenstein gezeigt hat, daß man den Ofen nicht unbedingt beim Abstichloch abzustechen braucht, daß man ihn vielmehr in beliebiger Höhe

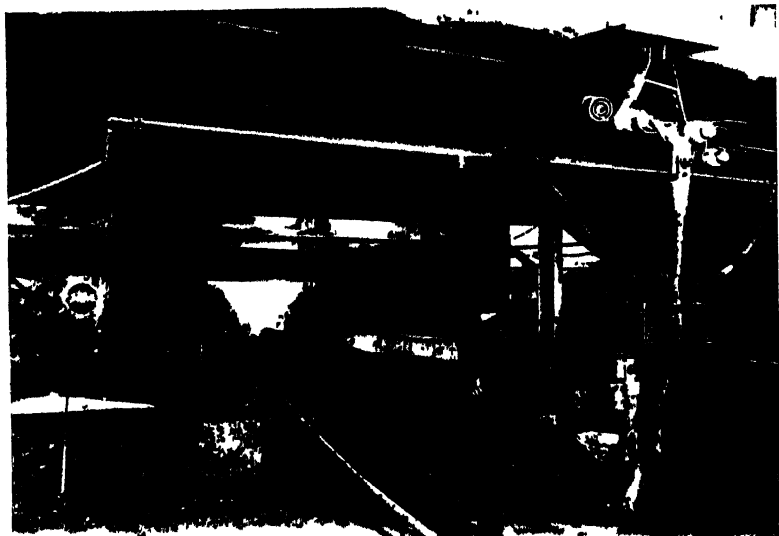



Abb 123 Heranführen der Abstich-Elektrode.

anbohren kann. Mit großer elektrischer Kraftentfaltung kann man nämlich mit einer Hilfselektrode an irgend einer Stelle der Karbidbrust in kürzester Zeit ein Loch von viel größerer Weite durchbrennen, als man es bisher für den Abstich (6—7 cm) verwendete Die ausgesuchte Zone des Ofens, welche in dem Zwischenraum vom Ofenboden bis nahe zur oberen Schachtkante gewählt werden kann, wird dazu von Ziegelmassen freigelegt und für den Abstich bereit gehalten. Bei etwa eingetretener Blockbildung in Bodennähe braucht die Zone nur etwas höher gewählt zu werden, um den über dem Block liegenden Karbidsumpf abfließen zu lassen Senken sich dann die Elektroden beim Abstechen wieder, so taut auch der Karbidblock wieder auf

Die Hilfselektrode brannte an offener Karbidbrust in beliebiger Höhe des Herdes Löcher von 15—20 cm Durchmesser in das feste Material. Mit einem Stromaufwand von 2000—4000 Amp bei 50—60 Volt konnte man ein solches Loch in 2—5 Minuten 30—40 cm tief führen und durch dasselbe den flüssigen Inhalt, ob er nun in Bodennähe oder hoch lag, ob er nun leichtflüssig oder

breiförmig war, zum Abfließen bringen. Durch eine so große Ausflußöffnung kann eben selbst noch breiförmiges und verschlacktes Material austreten, besonders wenn man seinen Austritt noch durch Nachhelfen mit Stangen unterstützen kann.

Mit dieser Methode kann man dem Eintritt jeder Störung zuvorkommen und kann jederzeit Ofeninhalt und Ofenzustand prüfen ohne mehr auf bloße Mutmaßungen angewiesen zu sein.

Zum Abstich kann der Strom einer beliebigen der drei Phasen verwendet werden; da Ofenwand und Ofenboden mit der Karbidwand elektrisch einen Nullpunkt bilden, und da diese Abstichvorrichtung in bezug auf ihre Mani-

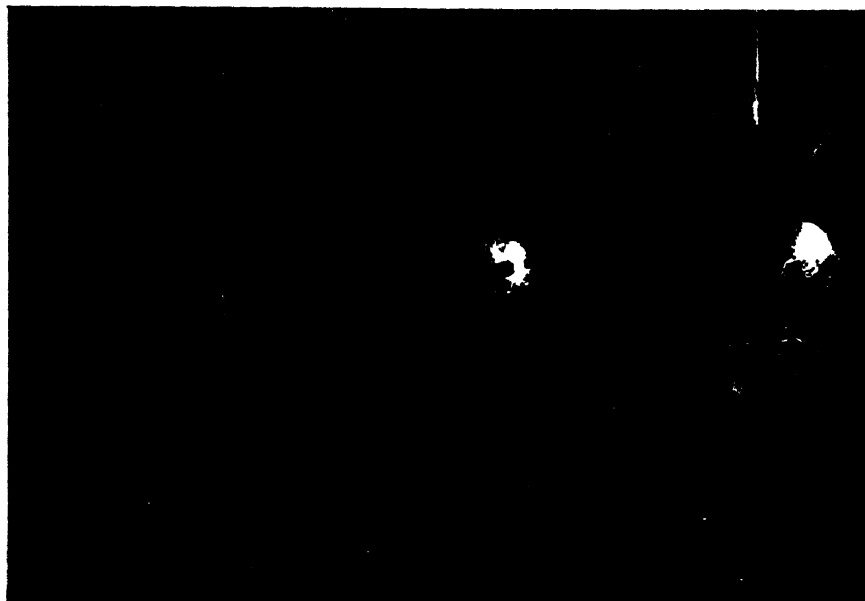



Abb. 124. Abstechen.

pulierungsfähigkeit apparativ gut durchgebildet worden ist, wird ihre Anwendung technisch nicht schwierig. Beim Abstechen verbraucht man allerdings etwa 1—2 kg Elektrodenkohle (denn nur Kohleelektroden sind als Hilfselektroden für so hohe Ströme zu verwenden) pro Tonne abgestochenen Karbids und der Kraftverbrauch, welcher bei diesem Abstich erforderlich ist, spielt zwar keine sehr große Rolle, wenn man diese Operation an großen, oder sehr großen Öfen vornimmt, bei kleineren Öfen von etwa 1000—1500 HP sinkt aber die Herdbelastung durch Entnahme von 200—300 HP für den Abstich doch so weit, daß diese Methode meist nicht ohne weiteres ausführbar ist. Auch in großen Öfen wendet man sie heute nur mehr dann an, wenn es gar nicht anders geht, oder wenn ernste Störungen befürchtet werden. Nur zu Beginn der Verwendung sehr großer Dreiphasenöfen wurde sie regelmäßig

angewendet, als man den Betrieb noch nicht so sicher zu führen wußte, daß die Blockbildung vermieden wurde Und da hat die Gewähr, welche sie gab, daß der Betrieb sich durch Abstich auch bei Blockbildung aufrechterhalten läßt, denn auch mit zur rascheren Entwicklung der großen Dreiphasenöfen das ihrige beigetragen.

Abb 125 Abstechen eines ähnlichen Ferro-Silicium-Ofens

e) Die Praxis des modernen Karbidofenbetriebes.

Nun der Dauerbetrieb großer Öfen keine uberwindlichen Schwierigkeiten mehr bot, konnte man schrittweise daran gehen, die Öfen weiter zu vergrößern, dem 4000 HP-Ofen folgten bald solche mit 6000, 8000 ja 10 12000 HP-Kapazitat mit einer Einzelherdbelastung von 3 4000 HP (also der doppelten bis dreifachen der hochsten bisherigen) und diese Entwicklung nahm nur mehr etwa drei Jahre Zeit in Anspruch Prinzipielle Fragen gab es ja keine mehr zu losen, die Entwicklung lag in der Ausbildung der Betriebsweise und der Durchbildung der Details, welche freilich von großer Bedeutung war, aber doch keine allzu schwierigen Probleme mehr bot, die man, nun man im Dauerbetriebe elektrischer Öfen Übung erlangt hatte und erfahren war, nicht bald zu losen verstanden hatte

Mit der Einzelherdbelastung von 3- - 4000 HP durfte man aber eine Grenze erreicht haben, deren Überschreitung kaum mehr wesentliche Vorteile zu bringen verspricht Die Vergroßerung der Ofenkapazitat sucht man denn auch nicht mehr durch Erhohung der Herdbelastung, sondern durch Vermehrung der Herdanzahl in einem Ofen zu erreichen und baut beispielsweise 24 000pferdige Öfen mit sechs Herden durch Vereinigung zweier Dreiphasenaggregate in einem Ofen

Diese so umfangreiche Vergroßerung der Einheiten stellte gewisse neue

Anforderungen an den Bau und die Konstruktion der Öfen, Elektroden, Stromzuführungen usw. Es ging nicht mehr gut an, so große Öfen offen zu lassen, wie seinerzeit die Tiegel der 500—1000 HP-Öfen. Das Eintragen von Beschickungsmaterial am offenen Ofen durch Hand mittels Schaufeln war nicht nur wegen der Dimensionen und der Materialmengen, welche jetzt zu bewältigen waren, undurchführbar geworden, sondern auch wegen der unerträglichen Hitze über dem Ofen. Für die Ableitung des nunmehr in so ungeheuren Mengen aus einem Ofen entwickelten Kohlenoxydgases mußten Vorkehrungen getroffen werden usw.

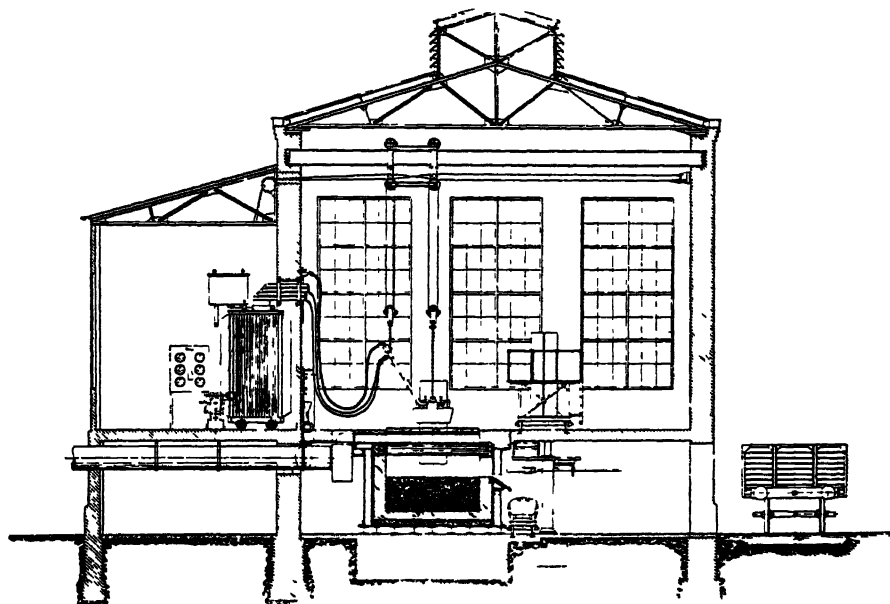



Abb. 126.

Die Beobachtung dieser Erfordernisse hat zur Aufstellung allgemeiner Richtlinien geführt, welche im folgenden nur in ihren Umrissen dargelegt werden können.

Geht man zunächst vom *Transformator* aus, so stellt die Erfüllung der günstigsten Bedingungen für seine Aufstellung, nämlich möglichst geringe Entfernung vom Ofen, damit möglichst kurze Sekundärleitungen Verwendung finden können, ohne daß der Transformator durch Hitze, Staub usw. geschädigt werde und ohne, daß er bei den Manipulationen am Ofen im Wege stehe, eine Aufgabe, deren Lösung praktisch von Wichtigkeit ist. Am besten gelang sie wohl durch erhöhte Aufstellung des Transformators auf einer abgetrennten Bühne knapp neben den Ofen (s. Abb. 122, S. 161, Abb. 126). Bei Gleichstrom läßt sich der Generator nicht so nahe zum Ofen anordnen.

Vom Transformator weg führen nun die *Leitungen* den niedergespannten Strom von großer Intensität zum Ofen. Als Leitungsmaterial

kommt wohl nur Kupfer in Form isolierter[1]) biegsamer Kabel mehr in Frage, da sich Aluminiumleitungen im allgemeinen bei der Karbidfabrikation nicht bewährt haben. Die Leitungen müssen biegsam genug sein, um ein Heben und Senken der Elektroden zuzulassen. Um die Dimensionen dieser Kabel richtig abschätzen zu können, muß man sich vor Augen halten, daß ein Herd, welcher bloß mit 400 HP belastet ist, bei einer Herdspannung von etwa 75 Volt 40 000 Amp. aufnimmt. Da nun Kupferleitungen mit etwa 1—2 Amp. pro qmm belastet werden können, ist ein Gesamtkupferquerschnitt von

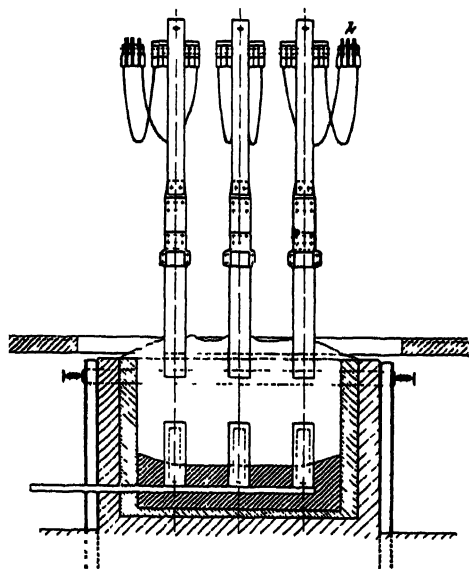
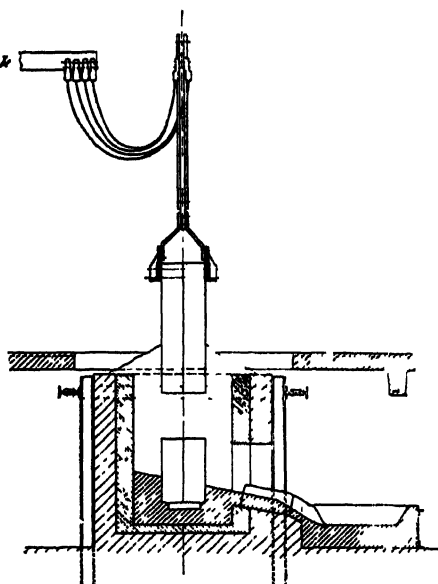



Abb. 127. Abb. 128.

200—400 Quadrat*zentimeter*! für jede Zuleitung erforderlich, welcher nur in einer größeren Anzahl, nahezu armdicker, biegsamer Kabel vereinigt werden kann.

An kleineren Öfen für 1000—1500 HP, welche bei einherdiger Anordnung mit starken Kabelzuführungen ausgerüstet wurden, glaubte man die so schweren Kabel durch Träger stützen zu müssen (s. Abb. 110), aber die Isolierung der Kabel wurden beim Heben und Senken der Elektroden auf den Auflageflächen abgescheuert und so führt man jetzt allgemein die Kabel freihängend von einer Anschlußstelle zur andern.

Es hat sich in der Praxis nicht als zweckmäßig erwiesen, die Leitungen durch biegsame Kabel bis zu den Elektrodenköpfen zu führen (wie etwa auf Abb. 113), bedeutend zweckmäßiger ist es vielmehr über dem Ofen Leitungsschienen zu verwenden, welche die Verbindung mit den Elektrodenköpfen herstellen. Die Zuleitung der Kabel, die Stromanschlüsse derselben, befinden

[1]) Die Hitze über dem Ofen, die Staubentwicklung usw. schreiben die Verwendung bester Isolationsmateriale dazu vor.

sich dann am Ende dieser Schienen auf der Seite (s. Abb. 122), sie können bequem angeklemmt oder gelöst werden, sind keiner solchen Hitze ausgesetzt usw.

Für unbeweglich angeordnete Sekundärleitungen (also etwa bei Bodenanschlüssen) wählt man natürlich an Stelle der teuren Kabel flache Kupferschienen von 7—20 mm Stärke in der erforderlichen Breite und stellt sie vorzugsweise hochkant auf.

Zur Verringerung der Selbstinduktion kann die Hin- und Rückleitung verdrillt werden. So sind Anordnungen ausgeführt worden, bei welchen die vom Transformator kommenden verdrillt geführten Leitungen sich erst unmittelbar vor dem Ofen in einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast teilen. Der nach unten geführte Ast wird an den Ofenboden geschlossen, der nach oben laufende Ast dient zum Anschluß der Elektroden.

Mindestens ebensowichtig ist es, darauf Bedacht zu nehmen, daß die Selbstinduktion nicht dadurch, daß man die Leitungen durch Eisen- oder Metallkreise führt, noch erhöht wird, und im übrigen die Stromleitungen derart nebeneinander zulegen, daß die Selbstinduktion nur ein Minimum erreicht. Bei einer Entfernung von weniger als 15 m von den Transformatorpolen zu den Anschlußstellen (Elektrodenkopf) ist das Verdrillen der Leitungen nicht unbedingt notwendig, weil es erst bei längeren Leitungen wesentliche Vorteile bietet. praktisch kommt man aber bei zweckgemäßer Disposition meist mit Kabellängen von 12—15 m aus.

Alle leitenden, vor allem also alle Metallkörper im Raume werden zu Trägern induzierter vagabundierender Ströme; da dieselben aber nur geringe Voltzahl haben, können sie der Bedienungsmannschaft nicht gefährlich werden. Bedenklicher wird dies nur, wenn es dazu kommt, daß Drahtseile, Eisenketten usw. bei einiger Unachtsamkeit durch induzierte vagabundierende Ströme bis zur Rotglut erhitzt werden und Lasten nicht mehr tragen können, welche man an sie hängt, wie dies tatsächlich vorgekommen ist.

Um den induktiven Abfall längerer Leitungen, welche man unmöglich bis knapp an den Ofen gut verdrillt heranführen kann und bei denen die Kurzschlußgefahr einen Minimalabstand nicht zu unterschreiten gestattet, auf ein wirtschaftliches Maß herabzudrücken, verwendet die B o s n i s c h e E l e k t r i z i t ä t s A.-G.[1]) sogenannte „Einflußleitungen“, welche sich den Verbrauchsleitungen gegenüber etwa so verhalten, wie die Sekundärwicklung zur Primärwicklung eines Transformators. Diese Einflußleitungen werden neben den Verbrauchsstromleitungen verlegt, umschlingen die überwiegende Mehrzahl der den Verbrauchsleitungen zugeordneten Kraftlinienwege und führen Ströme, welche eine Entwicklung des magnetischen Feldes hindern.

Die verschiedenen Arten des E l e k t r o d e n a n s c h l u s s e s bzw. der Elektrodenfassungen selbst sind bereits in der Einleitung S. 23 besprochen worden. Die große Zahl (ca. 50) der verschiedenen in Gebrauch stehenden Fassungen bilden für die Elektrodenfabriken eine große Plage. Beim Karbidbetrieb werden fast durchgehend wassergekühlte Elektroden-

---

[1]) D. R. P. 292 109

köpfe verwendet, die Kontaktflächen wählt man so groß, daß die Normalbelastung etwa 4—6 Amp pro qcm beträgt und niemals über 7-8 Amp. hinausgehen kann. Die Berührungsflächen müssen also sehr groß sein, wie denn auch die Elektroden sehr große Dimensionen besitzen.

Die richtige E l e k t r o d e n b e l a s t u n g bildet bei der Führung des Karbidbetriebes eine wichtige Rolle. Eine obere Grenze ist für sie durch die Stromdichte gegeben, bei welcher die Elektroden rotglühend werden (dies ist bei Stromdichten von etwa 7-8 Amp pro Quadratzentimeter Elektrodenquerschnitt der Fall), eine untere Grenze durch die Minimaltemperatur, welche im Ofen hergestellt werden muß. Diese beträgt etwa 1800 bis 2200 Grad und läßt sich in größeren Öfen mit Elektrodenbelastungen von mindestens 1-2 Amp pro qcm aufrechterhalten. Zwischen diesen äußeren, durch die Eigenart des Prozesses bzw. das Material der Elektroden gegebenen Grenzen liegt ein ziemlich weiter Spielraum und es hängt u. a. von den Maßverhältnissen des Ofens, dem Abstande der Elektroden voneinander u. a. m. ab, welche Elektrodenbelastung im Einzelfalle die günstigste ist. Denn ein Stromdurchgang findet nicht nur zwischen Elektrode und Ofenboden statt, er dehnt sich vielmehr auf alle umliegenden Materialmassen aus. Die Streuung der Stromlinien ist bei hohen Elektrodenstromdichten geringer als bei kleinen Stromdichten, letztere begünstigen aber die Blockbildung und führen oft zur Herstellung halbgarer Produkte.

Im allgemeinen kann man um so höher mit der Strombelastung der Elektroden gehen, je höhere Spannungen man anwendet, und, da Stromintensität und Spannung miteinander steigen und fallen, kann man die Belastung eines und desselben Ofens innerhalb weiterer Grenzen variieren, ohne die Größe der Elektroden ändern zu müssen, was bei wechselnder Kraft usw. die Arbeit wesentlich erleichtert.

Niedrigere Spannung erleichtert das ruhige Arbeiten, schont die Elektroden und erfordert einen geringeren Materialaufwand, wie die Arbeit mit höherer Spannung, welche die Elektroden stärker beansprucht, größere Materialverluste und unruhigere, etwas schwankende Verhältnisse im Ofen herbeiführt, aber eine intensivere Ausnutzung des Ofens unter der methodisch günstigen Bedingung einer starken Herdbelastung zuläßt.

Die niedrigsten Spannungen, welche zur Anwendung kommen, sind 30—40 Volt, die höchsten 80—90 Volt, der verhältnismäßige Spielraum ist kein wesentlich anderer, wie derjenige der Elektrodenbelastungen. In der Regel bevorzugt man mittlere Herdspannungen von 70—75 Volt und dementsprechend mittlere Elektrodenbelastungen von etwa 4 Amp pro qcm.

Das Material der E l e k t r o d e n ist bereits auf S. 136 besprochen worden, die größten Elektrodenkohlen, welche von den Fabriken hergestellt werden, haben 500 · 500 mm Querschnitt und 2000 mm Länge. So mächtig solche Blöcke aus Kunstkohle auch sind, reichen sie doch nicht zur Speisung eines Herdes aus. Schon als man kleine Herdintensitäten herstellte, verwendete man Elektrodenblöcke, welche aus einem Bündel von Elektrodenkohlestäben zusammengesetzt waren, um so mehr sah man sich bei der Herstellung von Elektrodenkohle, welche Stromstärken von 40000 Amp aufnehmen sollten, dazu veranlaßt, sie aus einzelnen Stücken zusammenzusetzen, welche man zu einem „Elektrodenpaket" von viereckigem Querschnitt verband.

Solche Elektrodenpakete fur 40 000 Amp bestehen etwa aus 16 Elektroden von 250 · 250 · 1500 mm, welche in zwei Reihen zu je acht Elektroden angeordnet sind und also einen Block bilden, dessen Schmalwand einen halben, dessen Langswand zwei Meter mißt und der ein Gewicht von zweieinhalb Tonnen besitzt Die großten Elektrodenpakete wiegen mit Fassung und Aufhangung 10 Tonnen Daß es zum Heben und Senken solcher Blocke mechanischer Winden, zum Ein- und Ausfahren derselben machtiger Vorkehrungen mit motorischem Antrieb bedarf, liegt auf der Hand. Diese maschinellen Vorkehrungen sind so verbessert worden, daß sie von einem einzigen Arbeiter gesteuert werden konnen, auch automatische Elektrodenwinden, die (mit Hilfsmitteln, welchen denen H o r r y s s. S. 153 analog sind), vom Strome selbst gesteuert werden, sind in Gebrauch.

Den aus dem Ofen herausragenden Oberteil der Elektrodenpakete schutzt man fast durchwegs durch einen Mantel (aus Asbest, Asbestzement, der durch ein Drahtnetz zusammengehalten oder in ein Eisenblech eingeschlossen ist) gegen Abbrand; doch ist dieser Schutz nur wirksam, wenn man die Elektroden nicht haufig reguliert

Die rechteckigen Elektroden ordnet man gewohnlich in einer Reihe miteinander zugekehrten Langsseiten in je 2—3 m Abstand voneinander (s z B Abb. 127) im Ofen an (man hat sie aber auch im Dreieck zueinander angeordnet) und halt jede Elektrode mindestens 1 m von den Ofenwanden entfernt

Wie schnell die Elektroden bei ihrer Verwendung aufgezehrt werden, hangt neben ihrer Qualitat von der befolgten Betriebsweise, insbesondere von der Belastung des Elektrodenquerschnittes usw ab So schwankt der Verbrauch an Elektrodenkohle pro Tonne erzeugten Karbids zwischen 12 und 40 kg, bei schlechter Arbeit steigt er gar auf 60 kg und bei haufigen Elektrodenbruchen noch hoher Da man die Elektrodenpakete nur solange verwenden kann bis die Kohlen soweit aufgezehrt sind, daß die unteren Enden der Fassungen etwa bis auf 30 cm Abstand an die Heizzone heranrucken, und etwa 20—30 cm Kohlenlange noch in den Fassungen verbleiben, lassen sich von 1 5 m langen Elektroden etwa Zweidrittel, von den seltener gebrauchten 2 m langen Elektroden etwa Dreiviertel im Betriebe aufbrauchen Dann mussen die Elektroden aber ausgewechselt werden, was trotz der wohlausgebildeten maschinellen Vorkehrungen fur ihr Ein- und Ausrucken eine umstandliche und auch zeitraubende Manipulation erfordert Der Elektrodenrest kann, vermahlen zur Ausbesserung der Boden od dgl , evtl auch zur Herstellung von Tiegeln verwendet werden, er hat aber jedenfalls keinen großen Wert mehr

Um den Betrieb wahrend des Elektrodenauswechselns nicht ganz unterbrechen zu mussen, hilft man sich bei den Dreiphasenofen derart, daß man den Ofen nicht ganz abstellt, sondern nur eine Phase entlastet und die andern mit reduziertem Betrieb weiter arbeiten laßt

Wenn sich auch die Betriebsperioden, welche mit einem Elektrodenpaket durchgehalten werden konnen, je nach Arbeitsweise usw uber einen Zeitraum von 24—50 Tagen erstrecken, bilden diese aufgezwungenen Betriebsunterbrechungen bzw Betriebs-Reduktionen sowohl, wie die unvollstandige Elektrodenausnutzung und die Kosten, welche jeweilig auf die Montage fur Aus- und Anschluß verwendet werden, einen Nachteil, den man dadurch zu beheben suchte, daß man sich bemühte, Konstruktionen (zunachst andere

Formen der Fassungen) zu ersinnen, welche einen kontinuierlichen Nachschub ermöglichen sollten, ohne Elektrodenabfall zu geben

Eine solche Konstruktion bestand in der Verwendung speziell geformter Elektroden, deren Enden ineinander griffen, so daß man eine Elektrodenkette (s. Abb. 40, S. 29) bilden konnte. Dies ließ sich ganz gut ausführen, wenn man weichere Elektrodensorten verwendete, welche sich leichter bearbeiten ließen und besonders gut bei Schwalbenschwanz-Fassungen. Kontaktfehler zwischen den einzelnen Kohleteilen traten kaum auf, weil die Kohlen wieder zusammenbrennen. Aber diese Vorrichtungen, welche bei einem kontinuierlichen Prozesse Vorteile bieten sollten, konnten gerade beim Karbidprozeß nur schwer zur Anwendung gelangen, als er kontinuierlich geführt wurde, weil diese Betriebsweise nur in großen Einheiten gelang, also bei Verwendung von Elektroden, welche sehr große Stromintensitäten aufnehmen mußten Arbeitete man daher mit Elektrodenpaketen aus vielen kleineren Elektroden, so wurde die Zahl der jeweils zu verbindenden Stücke zu groß. Bei großen Einzelstücken war aber das „Annippeln" sehr schwierig.

Die S 30f. Abb. 43—45, abgebildete Elektrodenform war eine wesentliche Verbesserung. Eine noch durchgreifendere aber die endlose S o d e r b e r g - E l e k t r o d e (s S 38ff). Ihre Einführung bedeutet denn auch für die Karbid-Industrie vielleicht den größten Fortschritt, welcher seit dem Jahre 1907 zu verzeichnen ist Ihre Verwendung drückte den Elektrodenverbrauch um ein Drittel herab, die im eigenen Betriebe ohne bedeutende Anlagen möglich gewordene Elektrodenherstellung verbilligte die Kohlen[1]), die bedeutende Verlängerung der Betriebsperioden verbilligte den Prozeß sehr wesentlich und gestaltete ihn erst recht zu einem wahrhaft kontinuierlichen, der solange ununterbrochen fortgesetzt werden kann als der Ofen überhaupt hält. Das umständliche Ein- und Ausrücken der Elektroden entfällt vollkommen, die Zuleitungen können kürzer gehalten werden, die Aufhängung der Elektroden ist einfacher und kann, entsprechend dem verringerten hängenden Gewicht leichter gehalten werden Zweckmäßigerweise wird die Elektrode, insbesondere bei größeren Abmessungen, oberhalb des Ofens erneuert. Dies erfordert die Anordnung einer Stampfbühne oder eines besonderen Stampfraumes, damit die Arbeiter, welche die Verlängerung der Elektrode vornehmen, vor der Hitze und den Abgasen geschützt bleiben

An Vorteilen, die zwar nicht so stark ins Gewicht fallen, immerhin aber von nicht geringer praktischer Bedeutung sind, können noch die Verringerung von Elektrodenbrüchen, der Fortfall jeder weiteren Elektrodenbearbeitung, welche immer mit einer gewissen Bruchgefahr verbunden ist, erwähnt werden, ferner die Vermeidung großer Elektrodenlager, die Herstellbarkeit jeder Elektrode in gewünschter Größe und geeignetem Profil, die einfachere Bedienung, der dichte Ofenabschluß und die Herstellung gleichmäßigen Produktes. Öfen mit Soderberg-Elektroden veranschaulichen die Abb 69 ff. S. 40.

Den B o d e n jedes Karbidofens, mag er an die Stromführung angeschlossen werden oder nicht, bildet immer ein Kohlenblock, weil künstliche Kohle allein ein leitfähiges Material bildet, welches allen chemischen, hier in Betracht kommenden Angriffen gut genug widersteht. Am empfindlich-

---

[1]) Was das für große Fabriken bedeuten kann erhellt daraus, daß die große Karbid-Fabrik Piesteritz allein monatlich 500—600 t Elektrodenkohle verbraucht

sten ist sie gegen die Einwirkung des Luftsauerstoffes vor dessen Zutritt man sie möglichst sorgfältig schützen muß. Eine Kühlung des Bodens (am besten durch entsprechende Luftzirkulation und Anordnung von Kühlrippen) kann diesen Angriff außerordentlich verzögern. Elektrodenböden mit Bodenanschluß sind den Beschädigungen viel stärker ausgesetzt, wie die Ofenböden mehrherdiger Öfen ohne Bodenanschluß und während jede größere Beschädigung eines einherdigen Ofenbodens mit Bodenanschluß dazu zwingt, den Ofen außer Betrieb zu setzen, um den Boden zu reparieren, verursacht die Beschädigung des Kohlenbodens eines Ofens ohne Bodenanschluß nur selten eine Betriebsstörung, weil erstarrtes, doch noch gut leitendes, heißes Karbid an Stelle der durch Angriff entfernten Kohle tritt und die Stromleitung übernimmt, welche ja auch nicht ausschließlich vom Heizherd zum Boden geht. Das Karbid bildet sich eben seine Begrenzungswand von selbst und in einiger Nähe vom Heizherd wird diese ein guter elektrischer Leiter.

Der Ofenschacht selbst wird aus feuerfesten Ziegeln ausgeführt, welche man zweckmäßigerweise mit Eisenblech panzert und die man verspannen muß. Bevorzugt wird die rechteckige Form des Schachtes. Bei kleinen Öfen verwendete man vorzugsweise Tiegelformen, welche sich trichterförmig oben erweiterten, um das Herausstemmen des Blockes zu erleichtern bzw. einen möglichst hochreichenden Karbidsumpf zu erhalten, welcher beim Abstich leichter ausfließt. Bei großen und gar bei mehrherdigen Öfen würde eine trichterförmige Ausbildung keinen Vorteil bringen, im Gegenteil die Verspannung erschweren usw. Die höhere Herdbelastung läßt ohnedies den Karbidsumpf schneller steigen, so daß eine Verengung nach unten eher unerwünscht ist.

Die Verspannung der Ofenwände erfolgt am einfachsten mit Hilfe gegenseitig verschraubter Traversen. Daß die Verspannung der Seitenwände unabhängig bleibt von derjenigen der einander gegenüberstehenden Frontwände, ist dabei günstig, weil sie eine gewisse Bewegungsfreiheit für den Fall offen läßt, daß der Ofen „treibt" und sich die Verstrebung als unzureichend erweist. In solchen Fällen kann man bei unabhängiger Verstrebung der senkrecht zueinander stehenden Wände zwei parallele Wände etwas herüber rücken lassen, ohne den Betrieb zu unterbrechen, was natürlich unausführbar wäre, wenn die zwei andern, dazu senkrechten Wände nicht durch die Verspannung festgehalten werden würden, weil dann der ganze Ofen zusammenfallen könnte.

Durch die Angaben, welche oben über die zweckmäßig einzuhaltenden Entfernungen der Elektrodenpakete voneinander und von den Ofenwänden gemacht worden sind, ergeben sich schon die ungefähren lichten Mindestausmaße, welche beim Bau des Ofenschachtes für eine bestimmte Größe und Belastung von Elektroden bekannten Profils eingehalten werden müssen. Eine Steigerung der Ofenbelastung ist durch die Wahl größerer Elektrodenabstände möglich, aber die Hitze und die Rauchentwicklung setzen dieser Vergrößerung eine Grenze, welche bei Verwendung offener Öfen früher erreicht wird, wie mit abgedeckten Öfen.

Bei mehrherdigen Öfen, deren Elektroden man in einer Reihe (bei sehr großen Öfen in zwei Reihen) aufstellt, eine Anordnung, welche wegen ihrer Einfachheit am häufigsten gewählt wird, entsteht also ein Kanalschacht, dessen Boden man nach Helfenstein vorteilhafterweise aus einer zu-

sammenhängenden Kohlenschicht bildet [1]) (Abb 120) Bei der Bestimmung der Elektrodenentfernung sprechen zwei Momente mit, welche einander entgegenwirken die Stromverteilung im Ofen verlangt die Anordnung der Elektroden in weiterer Distanz voneinander, die Rücksicht auf geringstmögliche Phasenverschiebung treibt hingegen dazu, die Elektroden möglichst nahe aneinander zu drängen Dem Betriebserfordernis entspricht am besten die bereits angegebene Entfernung der Elektroden um 2-3 m voneinander, welche auch genügend weiten Zwischenraum zwischen den Elektroden für die Materialeinführung läßt Bei kleinerem Elektrodenabstand stockt die Materialzufuhr zeitweise zu leicht und ruft Überhitzungen, Verdampfungen usw hervor, welche unter Material- und Stromverlusten zu unerträglichen Belästigungen der Arbeiter führen Hingegen erleichtert eine hinreichend weite Distanzierung der Elektroden voneinander die Entgasung des Ofens (wenn auch die Hauptmenge der Gase an den Elektroden entlang streichen, was für ihr „Freibrennen" günstig ist) sie ruft die Bildung fester Materialbrücken hervor, welche den Ofen mit einer Art inneren Gerippes, das ihm Halt und Bestand gibt, versehen, sie führt endlich dazu, daß jeder Herd selbständig arbeitet und nicht mit dem benachbarten zusammenfließt, was sich für die Betriebsführung als vorteilhaft erwiesen hat, weil er die Absticharbeit erleichtert (wenn sie auch an entsprechend mehr Abstichstellen ausgeführt werden muß)

Abb 120

Die Entfernung der Elektrodenblöcke von den inneren Ofenwänden wird mit wenigstens einem, höchstens eineinhalb Meter bemessen (also etwa der halben Entfernung, welche von Elektrode zu Elektrode gewählt wird, so daß jedem Herd ein Raum von ungefähr quadratischem Querschnitt zufällt). Die Erfahrung hat gelehrt, daß eine Materialschichte von einem Meter Dicke zum Wärmeschutz der von außen luftgekühlten Ofenwänden vollkommen hinreicht

[1]) D R P 224 878

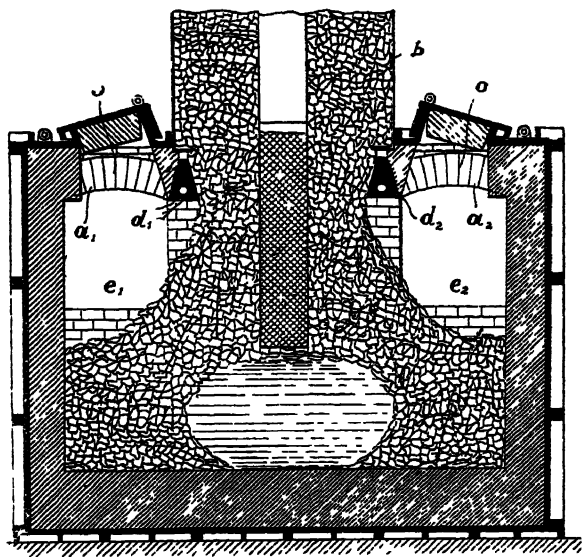
Dementsprechend ist ein moderner, fur 40 000 Amp normaler Strombelastung bei 120—160 Volt Spannung gebauter H e l f e n s t e i n-Ofen etwa 9 m lang, 2,5 m tief und 3,5 m breit. Die Elektroden sind 1,8 m lang und 0,5 m stark Die Breite der Elektroden mißt 1,5m, diejenige der mittleren Elektrode aber 2 m Die Endelektroden sind aus 6 bzw 8 Stucken von 0,5 × 0,5 m Querschnitt zusammengesetzt Der Elektrodenabstand vom Boden betragt 20 bis 50 cm, er wird durch eine elektromechanische, eventuell automatische Einrichtung geregelt.

Uber die Temperatur, welche im Ofeninnern herrscht, scheinen keine zuverlassigeren Messungen ausgefuhrt, oder wenigstens keine solchen publiziert worden zu sein In der Literatur findet man allgemein die Ansicht wiedergegeben, daß die Karbidbildung im Temperaturgebiete von 2400—3000 Grad ausgefuhrt werde, welche man also als Herdetemperaturen anzusehen hatte

Abb 130

Diese Angabe scheint aber einer mehr gefuhlsmaßigen Schatzung zu entspringen und durfte unrichtig sein, wenigstens muß man sie, ehe sie nicht durch Meßergebnissebegrundet wird fur sehr unwahrscheinlich halten, denn R u f f hat (s S 120) gefunden, daß Kalziumkarbid bei 1825 Grad bereits einen Dissoziationsdruck von 1 mm aufweist, welcher mit steigender Temperatur ziemlich rasch anwachst und bei 2500 Grad schon den Atmospharendruck erreicht

Demgemaß muß man wohl annehmen, daß die Temperaturen des Karbidofens, wie dies bei elektrischen Öfen die Regel ist, stark uberschatzt werden Da die Reaktion erst oberhalb 1600 einsetzt, da sich ferner das Eutektikum bei etwa 1630 Grad bildet, wird sie wohl in der Praxis minimal auf 1800 Grad gehalten werden mussen, aber kaum wesentlich uber 2000 Grad steigen konnen, ohne daß große Verluste an schon gebildetem Karbid eintreten Normalerweise wird sich also die Herdtemperatur wohl im Temperaturgebiet 1800 bis 2000 Grad bewegen

Die Vergroßerung der Öfen ließ es wunschenswert erscheinen, den fruher oben offenen Herd durch eine feste Decke abzuschließen, welche die Warmeabgabe nach außen verringert, die Rauchbelastigung einschrankt usw. Die Schwierigkeit, die Decke bei großer Spannweite durch Trager zu stutzen,

welche durch die große Hitze nicht gefährdet wurden, umging man dadurch, daß man diese Träger an der Langsseite[1]) seitlich von den Herden oder auch zwischen[2]) den einzelnen Herden anordnete (Abb. 129 und Abb. 130). Durch die Eindeckung der Öfen gewann man auch eine Arbeitsbühne über dem Ofen, welche das Manipulieren erleichterte

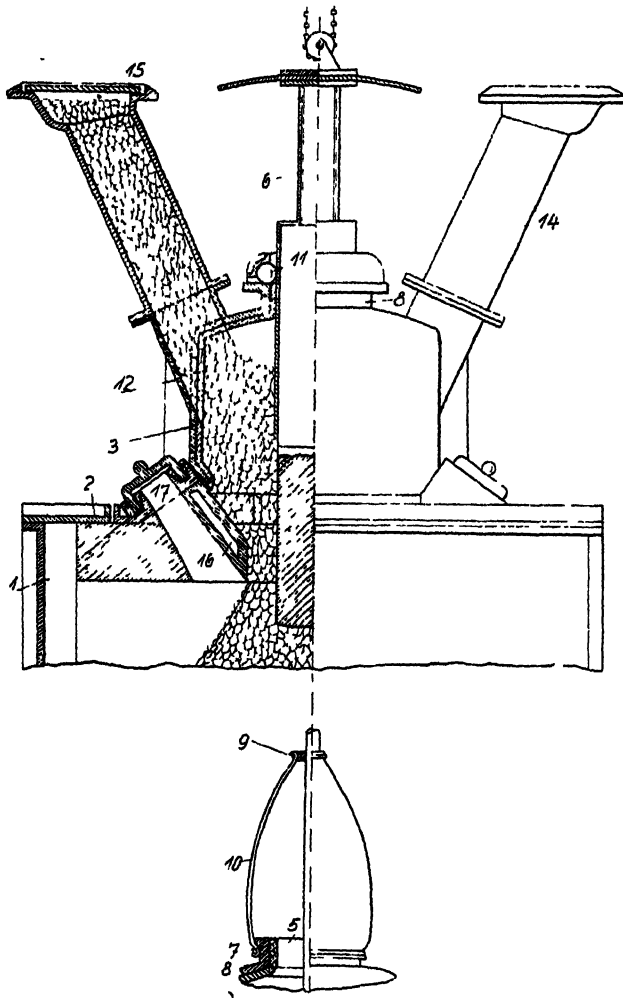



Abb 131

H e l f e n s t e i n[3]) will die ganze Ofendecke dicht abschließen Er verwendet eine Beschickungsvorrichtung, deren Unterteil glockenförmiger weitertist (Abb. 131) und die durch übergreifende Leisten gasdicht auf die Decke 2 aufgesetzt wird Für die Stromzuführungsschienen 6 ist nur ein schmaler Schlitz 5 am oberen Ende der Glocke freigehalten, man gewinnt so einen weiten Mischungsraum für das Beschickungsmaterial Dieses wird durch Beschickungsöffnungen 15 eingeführt, gleitet durch die Rohre 14 herab und wird durch den wassergekühlten Einschnürungskonus 16 gegen die Elektrode geführt. Durch die Schlitze 17 kann der Ofenprozeß überwacht und die Chargierung (mittels Stangen u. dgl) geregelt werden. Sie werden durch Deckel mit Sandverschluß gasdicht abgesperrt und sollen

---

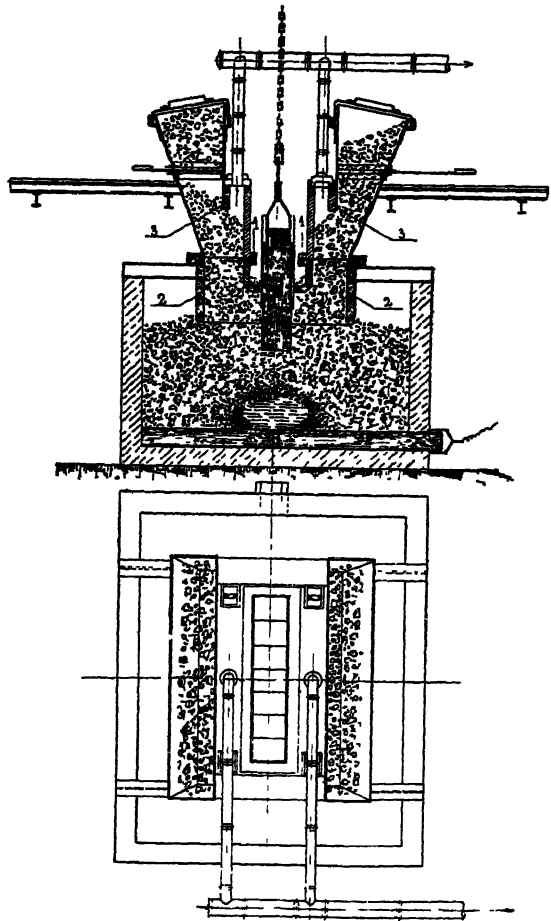
1) H e l f e n s t e i n D. R. P. 235 061.
2) ib D. R P 224 878.
3) D R P. 226 956.

zugleich als eine Art Sicherheitsventil dienen, welches sich bei auftretendem Gasdruck öffnet [1]).

Die Bosnische Elektrizitäts-A.-G. zieht es hingegen vor [2]) einen Beschickungsschacht zu verwenden, welcher nur einen Teil des Ofenquerschnittes überdeckt und das Materialniveau des eigentlichen Reaktionsherdes berührt oder unter dasselbe herabreicht. Der Herd wird durch diese Anordnung eingeengt, die Stromlinien, welche sonst infolge der Vorwärmung des Materials durch die aufsteigenden Gase und die dadurch hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung der Masse) dazu neigen, sich quer zur Elektrodenachse zu verbreiten, werden gezwungen, sich mehr in vertikaler Richtung zu konzentrieren. Die Gasentwicklung, welche sich auf die Stromwege beschränkt, findet dann auch nur in dem von dem Schacht überdeckten Teil des Querschnittes statt, so daß es unnötig wird, die seitlichen Teile dicht abzudecken (eine lose Abdeckung findet, wie die Abb 132 zeigt, doch statt).

Abb 132

In den Beschickungsschacht ordnet die Bosnische Elektrizitäts-A.-G einen Innentrichter 1 an (Abb 132), der sich mit seinem unteren Teil an die Elektrode 4 anschließt (von derselben durch Zwischenlagen 7 an der Berührungsstelle 6 isoliert) und dazu dient, das in den Schacht eingeführte Beschickungsgut von dem oberen Teil der Elektrode fernzuhalten Der Beschickungsschacht, welcher aus Eisenplatten hergestellt und innen mit feuerfestem Material 10 ausgekleidet, mit Wasser gekühlt wird, kann in seinem oberen Teil durch eine Scheide-

---

[1]) D R. P. 229 302.
[2]) D. R. P. 249 096.

wand in zwei Abteilungen geteilt werden, von denen die eine zur Gasabfuhr, die andere zur Materialeinfuhrung dient Letztere erfolgt in der allgemein ublichen Weise, ein Doppelverschluß (Schieber 11 und Deckel 12) sichert einen guten Abschluß der Gaskammern wahrend der Beschickung. Die Gasabfuhr erfolgt durch die Rohre 13 Die vertikal aufsteigenden Gase heizen und trocknen das Beschickungsmaterial vor, die Verengerung des Schachtquerschnittes bewirkt eine Konzentrierung der Stromlinien im Schmelzherd und verringert die Streuung der Stromlinien.

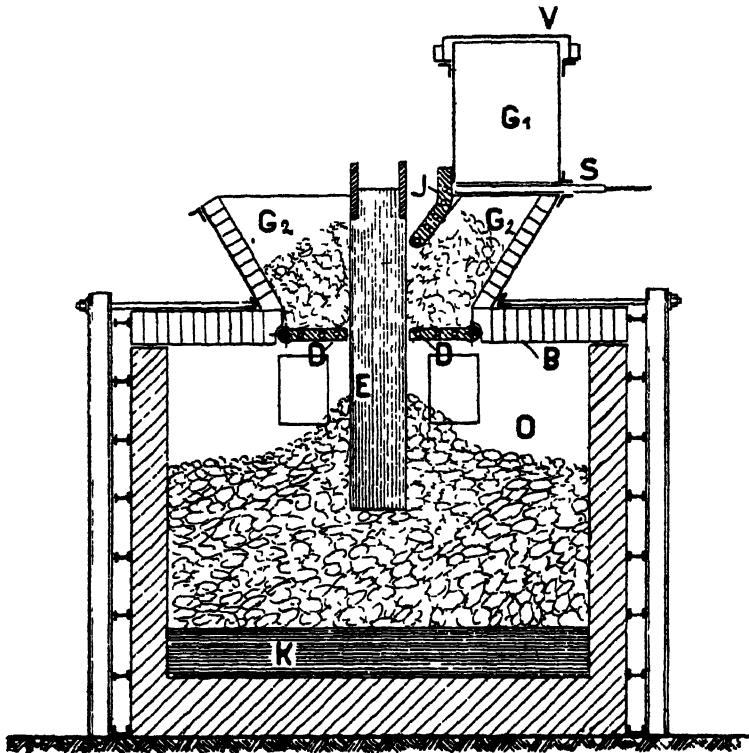



Abb 133

Eine andere Anordnung ahnlicher Art fuhrt Abb 133 vor Augen

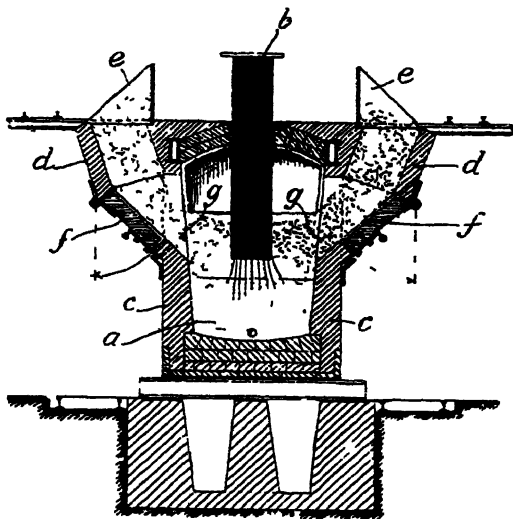
Wahrend es die B o s n i s c h e E l e k t r i z i t a t s - A - G vorzieht, das Beschickungsmaterial zentral aufzugeben, damit die Warme der vorzugsweise langs der Elektroden abziehenden Gase moglichst gut ausgenutzt werde usw , hat H e l f e n s t e i n vorwiegend Anordnungen angegeben, bei welchen das Beschickungsmaterial mehr von der Seite aufgegeben wird Die erstere Beschickungsart durfte okonomischer, die zweite bequemer sein, weil die Elektroden zuganglicher bleiben H e l f e n s t e i n hat sogar eine Anordnung beschrieben, bei welcher Beschickungsbehalter verwendet werden, welche in die Seitenwande munden und in welchen Turen vorgesehen sind

(f), welche sich nach außen offnen lassen, um im Notfalle eine Entfernung von Elektrodenbruch usw. zu gestatten, doch scheint sich diese Anordnung nicht bewahrt zu haben.

Diese zwei Beispiele versinnlichen und charakterisieren die Art des modernen Ofenbetriebes und zeigen zugleich, wie verschieden er, selbst bei äußerlich ahnlicher Anordnung im Detail ausgefuhrt werden kann. Andere Beschickungsvorrichtungen hat Helfenstein noch in anderen Patenten beschrieben [1]) und abweichende, unpatentiert gebliebene Beschickungsvorrichtungen werden noch von verschiedenen Fabriken benutzt Das Wesen des Betriebes wird durch diese konstruktiven Einzelheiten aber nicht verandert.

Abb. 134

Von einschneidenderer Bedeutung kann ein Vorschlag der Bosnischen Elektrizitats-A.-G. [2]) sein, den Ofen in unmittelbarer Umgebung der Elektroden mit einem kalkarmen Kohle-Kalk-Gemisch, in seinen übrigen Teilen mit reinem Kalk, oder kalkreicher Kohle-Kalkmischung zu beschicken. Dadurch wird vor allem angestrebt, den Elektrodenangriff durch Kalk zu verringern, den Elektrodenverschleiß also herabzusetzen, zugleich soll aber diese Maßregel dazu dienen, eine Warmekonzentration nach dem Innern und damit eine bessere Ausnutzung der Energie herbeizufuhren Wurde man den Ofen in Umgebung der Elektroden mit reiner Kohle beschicken, so wurde man nicht nur zahlreiche Kohleneinschlusse im Produkt erhalten (weil der Anthrazit, der sich in der Mitte des Ofen befindet, schneller hinabfallt als der seitlich liegende Kalk und von der Schmelze schwer verdaut wird), sondern es wurde auch vor allem die Leitung um die Elektroden herum eine zu gute werden und die gefurchtete Streuung der Stromlinien herbeifuhren Hingegen soll, man mit Kohle-Kalkmischungen, deren Kohlenuberschuß zwischen 30—80 % der theoretisch erforderlichen Menge gehalten wird, gunstige Resultate, sowohl in bezug auf die Durchschmelzung des Produktes, wie auf die Kohlenersparnis erzielen. Das Mischungsoptimum liegt anscheinend bei Anwendung der doppelten Menge der chemisch erforderlichen Kohle, welche durch einen entsprechenden Kalkuberschuß in den außeren Regionen ausgeglichen werden muß.

---

[1]) D R P 277 737 (1915 erloschen), 292 166 Ferner 389 250. Oefen mit Gasvorheizung beschreibt er in DRP, 305 744, 356 424, 356 425 356 426.

[2]) D R P 283 276

Das wichtige Problem einer automatischen Chargierung scheint bis heute noch ungelöst geblieben zu sein, es werden die Rohmateriale wohl mechanisch vorgebrochen, gemischt und durch Transportvorrichtungen bis an den Ofen gebracht, doch werden sie dort nach wie vor mit der Schaufel aufgegeben und ein Fortschritt liegt nur darin, daß man die Chargierbuhne in Hohe der Beschickungsoffnung angeordnet hat.

Ungelost geblieben ist auch eine rationelle Ausnutzung der großen Gasmengen, welche der Ofen liefert. Theoretisch entsteht bei der Bildung einer Tonne Kalziumkarbid nahezu 440 kg Kohlenoxyd, das sind (auf Normaltemperatur reduziert) ungefahr 400 Kubikmeter Gas.

Die Zusammensetzung dieses Gases schwankt in der Praxis mit der Qualität der Kohle, welche man verwendet, seine Zusammensetzung ist ubrigens an verschiedenen Orten des Ofens verschieden. Anthrazit ergibt ein Gas, welches naturgemäß viel mehr Wasserstoff enthalt wie das Gas, das man bei Heranziehung von Koks als Rohmaterial erhalt.

Nach Bingham[1]) hat das Gasgemisch in Elektrodennahe die Zusammensetzung:

CO_2	—
CO	65,8 %
H_2	30,9 %
CH_4	2 %
N_2	1,3 %
O_2	—

In großerer Elektrodenentfernung beobachtete er steigenden Kohlensauregehalt, steigenden Kohlenwasserstoff- und Stickstoffgehalt, hingegen sank die Kohlenoxydkonzentration auf 50—60 %. Das Gasgemisch wies Heizwerte von 2220—3050 Kalorien pro Kubikmeter auf. Wenn man das Gas unverdunnt abziehen und verfeuern könnte, wurde es dazu hinreichen, mehr als die Halfte des erforderlichen Kalks zu brennen, da 100 kg CaO rund 150 000 Warmeeinheiten dabei verbrauchen.

Schon 1 m uber dem Ofen ist kein CO mehr nachzuweisen, drei Analysen ergaben daselbst

CO_2	2,4	2,4	2,4	Vol %
CO	0,0	0,0	0,0	„ %
O_2	19,4	18,0	18,0	„ %

Die Verdunnung, welche die Ofengase erfahren, ist schon erheblich (unverdunntes Gas mußte ca 25 % CO_2 enthalten) und die Verbrennung der giftigen Bestandteile wie Kohlenoxyd, Arsen, Phosphor und Schwefelwasserstoff erfolgt so glatt, daß der Aufenthalt im Ofenraum ungefahrlich wird und daß die Abgase keine vegetationsschadigenden Anteile enthalten

Auch der Flugstaub enthalt im allgemeinen keine solchen Beimengungen. Bingham[2]) gibt fur ihn folgende Analyse:

---

[1]) Manufacture of Carbide of Calcium.
[2]) l c.

$CaCO_3$	36,4 %
CaO	36,3 %
Al_2O_3	8,0 %
Fe_2O_3	6,0 %
SiO_2	4,0 %
$CaSO_4$	1,6 %
C	7,0 %
MgO	Spuren
H_2O	0,4 %
	99,7 %

Andere Analysen veroffentlichte Schlapfer[1]).

Unertraglich wird die Staubentwicklung beim Karbidbetrieb bei Überhitzungen, welche schon gebildetes Karbid dissozıieren. Der dabei auftretende Kohlenstoff verbleibt im Karbid, macht ihn schwerer schmelzbar, zähflüssig und schwer abzustechen, setzt seine Reinheit und seinen Gasgehalt herunter (der Kalkschlamm sieht dann grau bis schwarz, statt nahezu weiß aus).

Das Ca verbrennt aber unter solcher Wärmeentwicklung zu einem unkondensierbaren Qualm von CaO, daß der Aufenthalt im Ofenraum unleidlich wird. Die Warmeentwicklung unterstützt noch diejenige, welche durch die CO-Verbrennung entsteht.

Der Staub, welcher aus Kalk und Koks entsteht und durch den Lichtbogen fortgeblasen wird, laßt sich in Cyklonen abscheiden, der Kalkoxydqualm aber nicht und auch die elektrische Abscheidung hat bisher negative Resultate ergeben.

Regelmaßige, verlaßliche Beschickungszufuhr ist für eine gute Arbeit des Ofens naturlich unerlaßlich, aber auch bei hinreichender Rohmaterialzufuhr erhalt man manchmal minderwertiges Produkt, wenn das Material nicht gut gemischt ist, sich im Ofen entmischt, wenn Kohleneinschlusse oder wenn Kalkuberschuß auftreten.

Daß Kalk im Uberschuß vorhanden ist, erkennt man meist schon beim Abstechen an der Dunnflussigkeit und der niederen Temperatur des ausfließenden Sumpfes Das erkaltete feste Produkt sieht braun bis lehmig aus und liefert zu wenig Azetylen, es ist „gasarm" Der Verschleiß an Elektroden nimmt gleichzeitig zu.

Hingegen gibt sich eine Uberkohlung durch Strengflussigkeit zu erkennen Das Produkt enthalt oft Kohleeinschlusse, welche man nach der Azetylenentwicklung im Kalkschlamm als kleine schwarze Partikeln wiederfindet, die leicht mit freiem Auge zu unterscheiden sind Bei größeren Einschlußmengen wird der sonst weiße Kalkschlamm dunkel Solche Kohleeinschlusse kommen haufiger bei Verwendung von Anthrazit, seltener oder gar nicht bei Verwendung der leichteren Kohlesorten Koks und Holzkohle vor, welche auf der Karbidschmelze schwimmen, letztere geben aber dafur ofter Gelegenheit zu einer Entmischung im Ofen, wie der Anthrazit.

Ein Kalkuberschuß wird durch Kohlezusatz im Ofen, ein Kohleuberschuß durch Eintragen von Kalk moglichst rasch zu beheben gesucht. Bei aufmerk-

[1]) Z. f. Elektrochem. 1919, 409 ff.

samer Wartung bemerkt man aber auch an dem Gang des Ofens eine Abweichung vom richtigen Mischungsverhaltnisse der Ausgangsstoffe oder den Eintritt einer Entmischung derselben Zwar lauft der Ofen ruhig, wenn Kalk im Überschuß ist, aber entsprechend der leichteren Schmelzbarkeit des kalkhaltigen Karbids, greift der Schmelzprozeß weiter um sich, wie sonst und dies gibt sich am Sinken der Elektroden zu erkennen, um welche sich auch tiefere Krater ausbilden wie sonst.

Bei Kohleuberschuß hingegen beginnt der Ofen bald unruhig zu brennen, wahrend die Elektroden hoch stehen Man beobachtet oft auch das Anwachsen von Krusten und Schlacken an die Elektroden, es bilden sich hohere Krater um sie, der Ofen beginnt starker zu dampfen u s. f. Nach einem Kalkzusatz, welcher eventuell durch Bearbeitung mit langen Stangen schneller an die gewollte Stelle hinabgefuhrt wird, verschwinden diese Erscheinungen wieder. Der Kalkzusatz löst die Schlacken und Krusten von den Elektroden Man nimmt ihn deshalb auch gerne vor, wenn es sich darum handelt einen verschlackten Ofen zu reinigen

Kohleneinschlusse kommen auch bei richtiger Zusammensetzung der Mischung vor, wenn die Stromdichte zu nieder sinkt, man hilft dem etwa durch Einhangen kleinerer Elektrodenblocke oder durch Steigerung der Spannung ab.

Beim Abstechen laßt man das flussige Karbid uber eine luftgekuhlte Gußeisentulle, die durch eine Umhullung mit festem Karbid geschutzt ist in fahrbare Kessel oder in Gußeisenpfannen die von Kranen erfaßt werden, abfließen, welche je nach der Ofengroße 150—500 kg fassen Obgleich beim Abstechen großer Öfen, Mengen von 800 kg auf einmal ausfließen, zieht man es vor, die einzelnen Kessel nicht mit mehr als etwa 500 kg zu fullen, weil die weitere Manipulation schwerer Blocke zu unbequem wurde. Haufiges oder kontinuierliches Abstechen verbessert den Ofenbetrieb

Das „Putzen" der erstarrten Schmelzen, welches beim Blockbetrieb eine so widrige Operation bildete (s S. 144), entfallt beim Abstichbetrieb vollkommen das Produkt wird vielmehr nach dem Auskuhlen (welches einen Tag in Anspruch nimmt) zerschlagen und nach dem Aussehen, roh sortiert, direkt, ohne weitere Behandlung den Granulatoren aufgegeben, in welchen es die gewunschte Stuckgroße erhalt Je kleiner diese ist, desto umfangreicher wird der Anteil an Karbidstaub, welcher sich in den Granulatoren bildet und einen Abfall gibt, dessen weitere Verwendung undankbar ist Stellt man grobkorniges Produkt her, so bekommt man nur wenige Prozente staubformigen Karbids, mit fortschreitender Zerkleinerung steigt aber dieser Abfall schnell auf 10%, bei Herstellung von Stuckkarbid von 4 mm Korngroße gar auf 25 % und daruber

Man kann diesen Staub schwer der Schmelze beim Abstich zusetzen, denn er schwimmt obenauf und gelangt nicht in das Innere, da sich das Karbid in den Kesseln gleich mit einer Kruste uberzieht In den Öfen bildet es ein unerwunschtes Material und andre Verwendungen sind nicht immer leicht zu finden, wenn das Produkt in dieser Form nicht chemisch weiter verarbeitet werden kann

Dieser weitgehenderen Granulierung unterwirft man allerdings meistens nur geringeres Karbid, bei welchem die Toleranz des Gasgehaltes (welche ja von selbst an der Luft rascher zuruckgeht als bei groberem Stuckkarbid) eine großere ist.

Bei schlechter Führung des Ofens gelangt manchmal auch unverarbeitetes Gemisch beim Abstechen in die Schmelze, etwa wenn man dasselbe beim Chargieren mit Stangen zu tief hinein gestoßen hat, doch gehört dies zu den Seltenheiten.

Die geringe Wärmekapazität der Verbindung, welche Ursache der langsameren Abkühlung bildet, bietet den Vorteil, daß die Wärmestrahlung der erkaltenden Kuchen eine gemäßigte und durchaus erträgliche bleibt, so daß die Arbeiter beim Wegführen der Kessel nach dem Abstechen usw. nicht zu sehr belästigt werden.

Wenn im letzten Abschnitte vorwiegend auf die Arbeit an sehr großen Öfen Bezug genommen wurde, weil diese für sehr große Fabriken wohl die rationellste ist, darf es doch nicht unerwähnt bleiben, daß der Übergang der Fabriken zu den ganz großen Einheiten (von 12 000 HP. aufwärts) noch durchaus kein allgemeiner ist und daß es in allen Ländern noch immer Fabriken gibt, welche in Einheiten von 1000—2000 HP arbeiten. Um nur ein Beispiel anzuführen hat die modern eingerichtete Fabrik Lannemezan 1920 dreißig Öfen von 2000 KW. aufgestellt[1]). Dort wo der Fabrik nur schwankende, häufig wechselnde Kraft zur Verfügung steht, bildet die Aufstellung etwas kleinerer Öfen Vorteile vor der Verwendung der ganz großen Einheiten, weil einer Kraftabnahme und -zunahme durch Abschalten bzw. Hinzuschalten einer oder mehrerer Öfen oft leichter Rechnung getragen wird. Um den Betrieb auch bei bedeutenderen Kraftvariationen fortsetzen zu können sind die Transformatorenanlagen der Fabriken zwar meistens so ausgebildet worden, daß sie sich für drei bis vier Spannungsstufen eignen und daß die Umschaltung nur etwa eine Viertelstunde Zeit in Anspruch nimmt. Aber die Belastung der Öfen läßt sich doch nur innerhalb ziemlich enger Grenzen variieren, bei größeren Variationen, etwa bei größerer Verringerung der Belastung wird die Stromdichte bald zu gering. Man kann sich zwar da noch immer helfen, indem man kleinere Elektrodenblöcke an Stelle der gewöhnlich gebrauchten einhängt, aber dieses Aushängen der glühenden, viele Tonnen wiegenden Elektroden und ihr Ersatz durch andre ist nicht nur eine zeitraubende, sondern auch eine höchst unangenehme Manipulation, welche einen schnelleren Verschleiß der Elektroden (infolge des Abbrandes der frei hängenden heißen Kohlen, infolge Bruchgefahr usw.) verursacht, und wenn es auch in maschinell gut eingerichteten Fabriken gelingt das Ein- und Aushängen in 1—2 Stunden zu bewerkstelligen, so wird man doch höchst ungern zu diesem Mittel greifen.

Ein Ausschalten der Öfen auf einige Stunden bereitet meist gar keine Schwierigkeiten, selbst Stillstände, welche einige Tage währen, schaden den Öfen selten. Nach einem Stillstand von mehreren Wochen, muß man aber den Ofen ganz auseinandernehmen und wieder aufbauen.

Das Anfahren der Öfen nach einem nicht zu lange währenden Stillstand gleicht dem Anfahren eines neuen Ofens. Man trachtet bei demselben sofort die höchste Stromintensität bei möglichst niederer Spannung zu erreichen, um anfangs die Schmelzung soweit tunlich auf Bodennähe zu beschränken.

---

[1]) Hingegen wird ein neuer, in Saint Julien de Maurienne (Savoyen) aufgestellter Ofen mit 100 000 Amp. betrieben (cf. Zentralblatt der Hütten- und Walzwerke Bd. XXX, S. 395).

und zu lokalisieren. Um dieses Ziel zu erreichen, uberlastet man gerne die Elektroden zu dieser Zeit und trachtet sie dem Boden zu nahern, verwendet eventuell Elektroden von kleinerem Querschnitt u. dgl m. und geht nach und nach erst zu normalen Arbeitsbedingungen uber, welche schon nach einigen Stunden wieder hergestellt werden konnen, wahrend der Ofen seine Leistung sukzessive steigert und die volle Leistung erst nach einigen Tagen erreicht (kleinere Öfen fruher, größere spater).

f) Das Produkt, sein Kraft- und Materialverbrauch.

Vom reinen Kalziumkarbid unterscheidet sich das Handelsprodukt in Aussehen und in der Zusammensetzung. Es ist stets dunkel gefarbt muß aber, wenn es gut ist kristallinischen Bruch aufweisen und dunkelbraunschwarze bis graphitahnliche Farbe. Ein leichteres Braun, ein lehmiges Aussehen weist auf Kalkuberschuß und geringen Gasgehalt. Die frische Bruchfläche hochwertiger Sorten ist meist irisierend, sie verliert an der Luft aber bald ihren Glanz, wie denn das Karbid schnell an der Luft unansehnlich wird und zerfallt.

Der Wert des Karbids wird vorwiegend nach seinem „Gasgehalt" beurteilt. 1 kg reines Karbid wurde mit Wasser bei Zimmertemperatur rund 350 Liter Azetylengas bilden (genauer 348,77 Liter bei 0 Grad und 760 Millimeter ohne Rücksicht auf die vom Wasser geloste Gasmenge, welche etwa dem Wasservolumen gleichkommt). Das technische Karbid soll mindestens 85 %ig sein, also einen Gasgehalt von mindestens 298 Liter aufweisen. Ein Mindestgehalt von 300 Litern wird von guter Handelsware meistens verlangt. Um diesen sicher zu erzielen, arbeitet man fabrikmaßig auf ein Produkt von mindestens 305 Litern Gehalt, weil das Karbid bei den diversen Manipulationen erwas „gasarmer" wird

Mindergradiges Karbid vermischt man entweder mit hohergradigem, arbeitet es auf feinkorniges Material, oder gibt es dem Ofen wieder auf. Eine fortlaufende Prüfung des Gasgehaltes des erzeugten Produktes bildet die wesentliche Voraussetzung einer rationellen Betriebskontrolle

Die Hauptverunreinigung des industriellen Karbids bildet uberschussiger Kalk, der Rest besteht der Hauptsache nach in Nitriden, Ferroverbindungen (z. B. Ferrosilizium) und Graphit.

Theoretisch sollten 875 kg CaO und 562,5 kg C und 2530 KWStd [1]) zur Bildung von 1000 kg (85 %igen) CaC_2 erforderlich sein

Da weder der angewandte Kalk rein ist, noch die verwendete Kohle und da man bei Überhitzungen Materiale nutzlos verbraucht, lokale Uberhitzungen aber nie vollig ausschließen kann, ist ein Mehrverbrauch in der Praxis unvermeidlich; doch kommt man praktisch in gut gefuhrten Betrieben, welche unter normalen Verhaltnissen (keine zu großen Schwankungen der Betriebskraft usw. keine zu großen Unterschiede der Reinheit der verwendeten Ausgangsmateriale usw.) arbeiten pro Tonne Karbid mit einem Materialverbrauch von rund:

Anthrazit oder Koks	600—650	kg
oder Holzkohle ca.	800—860	„
Kalk	1000	„
Elektroden	30	„

[1]) Schlumberger, Z. angew. Chem. 1927 S 251

aus (die Verwendung der Soderberg-Elektrode bringt wesentliche Ersparnisse, besonders des letzten Postens) gewinnt allerdings damit kein 100 %iges Karbid, sondern ein Handelsprodukt von nur 85 %.

Schläpfer stellt[1]) folgende Stoffbilanz für den Karbidprozeß auf:

Zugeführt

1000 kg Kalk
600 „ Koks
28 „ Elektroden-Kohle

Gewonnen:

1000 kg 85 %iges Kalziumkarbid

Nicht ausgenutzte Abfallstoffe:

120 kg Kalkstaub
60 „ Koksasche
23 „ Koksstaub

In Gasform entweichen:

372 kg CO
24 „ O_2, H_2, N_2, S

Durch Vergleich dieser Tabelle mit der Tabelle S 151, welche den Materialverbrauch beim Blockverfahren wiedergab wird der erhebliche Vorteil der neueren, gegenüber der älteren Fabrikationsweise deutlich erkennbar.

Eine Ersparnis von ähnlicher Größe erzielt man auch im Kraftverbrauch. Rechnete man früher als Mindestkraftverbrauch beim Blockkarbid mit 7 KW.-Stunden, beim Abstich mit 5,7 KW.-Stunden, so hat sich der Energieverbrauch nunmehr auf 4—4,5 KW.-Stunden herabsetzen lassen, ohne daß das Produkt hinsichtlich der viel gleichmäßiger gewordenen Qualität hinter Blockkarbid zurückstände

Nach Caro[2]) soll es sogar möglich geworden sein in großen Aggregaten 7,5—8 kg Kalziumkarbid pro Kilowatt-Tag, entsprechend einem Energieaufwand von 3—3,2 KW.-Stunden pro 1 kg Karbid zu erzeugen, während Miguet[3]) für einen 5000 KW-Ofen gar nur einen Energieverbrauch von 3250 KWStd für 1 t 85 %iges Karbid (entspr. 78 % Wirkungsgrad) angibt.

Derselbe Autor teilt über die Zusammensetzung eines Karbids, welcher für Kalkstickstoffherstellung dient folgende Analyse mit[4])

CaC_2	82,3 %
C	1,2 %
CaO	14,6 %
CaSi	0,06 %
Ca_3P_2	0,07 %
CaS	0,13 %
FeSi	0,72 %
Unbestimmbar	0,80 %

Ob sich diese Resultate hinsichtlich des Energieverbrauches noch wesentlich übertreffen lassen können, ist eine Frage, die sich heute kaum beantworten

[1]) Z f. Elektrochemie 1919, p 409 ff., Schweiz Chem Ztg 1919, Heft 29 30.
[2]) Azetylen in Wissenschaft u Technik 1923, p 73
[3]) Bull. Soc. Franç. Electr. Bd. IV Heft 53
[4]) Z f. angew Chem 1909, p 179.

läßt. Eine genaue Berechnung des theoretisch erforderlichen Energieaufwandes ist heute noch nicht moglich, weil die Temperatur und manche für die Berechnung notwendigen Konstanten noch nicht sicher ermittelt sind. Die bisher daruber aufgestellten Berechungen tragen den Charakter bloßer Schätzung so z. B die Angaben Woldmanns (Bayr Stickstoffwerke) nach der nur 12 % der Wärme im 8000 KW-Ofen verloren 88 % aber nutzbar gemacht werden sollen. Zweifellos wurde die Wärmeausnützung eine bessere werden, wenn es gelänge mit vollig abgedeckten Öfen zu arbeiten, doch ist dieses Ziel heute technisch noch nicht erreicht worden [1]).

Die Weltproduktion an Kalziumkarbid, welche niemals leicht zu ermitteln war, ist heute noch schwerer abzuschätzen, weil ein Teil der Werke ihre Produktion zum Teil oder zur Ganze weiter auf Zyanamid, Ammoniak, Spiritus, Essigsäure usw. verarbeiten. Sie ist jedenfalls außerordentlich bedeutend und durfte noch im Wachsen begriffen sein, ihre Zukunft dürfte davon abhangen, wie sie im Konkurrenzkampf mit den anderen Verfahren, welche die Nutzbarmachung des atmospharischen Stickstoffs zum Gegenstande haben, abschneidet.

Die Hauptproduzenten sind Norwegen, Schweden, Frankreich, Italien, die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Deutschland (welches in Piesteritz die großte Kalziumkarbidfabrik der Welt besitzen dürfte). In England, das sich lange der eigenen Fabrikation enthielt, wurden neuerdings auch 2 Werke aufgestellt.

Da der Energieverbrauch, selbst bei billiger Kraft noch immer 20—25 % der Gesamtspesen bei der Erzeugung ausmacht, bei teuerer Kraft entsprechend mehr, ist es nur natürlich, daß man die Werke an die großen billigen Wasserkrafte zu verlegen sucht, und daß vorwiegend diejenigen Lander, welche uber solche Krafte verfugen Hauptproduzenten sind Aber auch die Erdgasquellen wurden als Energiequelle fur die Karbidfabrikation herangezogen, z B in Dicsó Szent Marton, welches heute Rumanien gehort.

Wahrend des Krieges entstanden wohl Karbid- und Kalkstickstoffabriken auch an Orten teuerer Kraft, diese Werke sind aber nach dem Kriege zum Teile wieder stillgelegt worden, als sie der Konkurrenz nicht standhalten konnten

Im Jahre 1911 existierten etwa 75 Karbidfabriken, welche insgesamt rund eine Viertel Million Tonnen Kalziumkarbid herstellten.

Im Jahre 1922 gab es schon rund 100 Karbidwerke und ihre Jahresproduktion war auf etwa 1,1 Millionen Tonnen gestiegen In zehn Jahren hat sich also die Produktion etwa vervierfacht.

Die heutigen Werke verfugen zusammen über rund 600 000 Kilowatt, also über etwa ein Drittel der gesamten fur elektrochemische Zwecke dienstbar gemachten Kraft.

Nach Caro betrug die deutsche Karbidproduktion

1923	70000 Tonnen	1916	40000 Tonnen
1915	16000 „	1923	57000 „

sie ist also in zehn Jahren auf das Achtfache gestiegen.

[1]) Schlumberger (Z angew Chem 1927, S 141) berechnet, daß die Verluste (4% in den Leitungen 4% im Transformator, 25% durch Leitung und Strahlung, 3% fur Verdampfung) 36% betragen, also nur 64% der Energie nutzbar gemacht werden bei 4 KWStd Verbrauch pro 1 t Karbid, cf auch Baumann (Chem Ztg 1926, S. 629. 1927 S. 251).

Von der Gesamtproduktion entfielen 1923: 375 000 Tonnen, das sind also rund 60% auf die drei Werke Trostberg, Piesteritz und Waldshut.

In der Schweiz liegt die Karbidfabrikation gegenwärtig darnieder, die Leistungsfähigkeit der Werke soll zwar 120 000 Tonnen im Jahre betragen, doch soll die Produktion, welche 1918 noch 76 000 Tonnen betrug 1925 bis auf 40 000 Tonnen gesunken sein.

In Frankreich bestehen seit dem Jahre 1922 nicht weniger als 21 Anlagen denen etwa 100 000 Kilowatt zur Verfügung stehen.

Italien hat während des Krieges 13 neue Karbidfabriken gebaut.

Die Hauptmenge (etwa 60 %) des erzeugten Karbids wird zur Herstellung von Kalziumzyanamid und von organischen Verbindungen verwendet.

B. Verwertung des Kalziumkarbids und des Azetylens.

Die Bedeutung, welche die Karbidindustrie besitzt, ihre Stellung in der chemischen Großindustrie und ihre Entwicklungsfähigkeit ließe sich nur unvollständig beurteilen, wenn man nicht auch die Herstellung jener Produkte beleuchten würde, für welche Karbid das Ausgangsmaterial bildet und die somit als ein weiteres Glied dieser elektrothermischen Fabrikation anzusehen ist vor allem die Gewinnung von Kalkstickstoff (Kalziumzyanamid), welches direkt verwendet, oder auch zur Bildung von Harnstoff, Ammoniak usw. herangezogen werden kann, die Überführung von Azetylen in Azetaldehyd, Alkohol, Essigsäure und andere organische Verbindungen, die Herstellung von Cyaniden u. a. m.

1. Kalziumzyanamid (Kalkstickstoff) und die daraus gewonnenen Produkte.

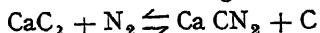
a) Bildungsweise.

Diese heute in größtem Maßstabe hergestellte Verbindung war in den Neunzigerjahren noch wenig bekannt, sie wurde zuerst von Drechsel beschrieben [1]), welcher sie beim Schmelzen von Kalziumzyanat neben CO_2 erhielt, dann von Meyer, der sie beim Glühen von Melam ($C_6H_9N_{11}$) — einem Produkt, das er aus den Rückständen der Thioharnstoffbereitung aus Rhodanammonium erhielt — mit gepulvertem Kalziumhydroxyd gewann [2]).

Obgleich die Bindung von Stickstoff durch Kalziumkarbid, wie neuere Untersuchungen ergeben haben unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich geht und sie, einmal eingeleitet, stürmisch fortschreitet, war es anfangs nicht leicht, dies festzustellen, oder die Absorption gar zielbewußt herbeizuführen. Ein so glänzender Experimentator, wie Moissan [3]) stellte 1894 fest, daß reines Kalziumkarbid bis 1200 Grad keinen Stickstoff absorbiert, 1895 beobachteten aber Frank und Caro [4]), daß Bariumkarbid mit Kali, Potasche und Kohle gemischt, Stickstoff absorbiert wenn man ihn mit Wasserdampf über das glühende Gemisch leitet Sie glaubten dabei Bariumzyanid dargestellt zu haben, und es war die Hoffnung einen neuen Weg zur wirtschaftlichen Herstellung von Erdalkalizyaniden gefunden zu

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) XVI, 205 (1877)
[2]) ib. (2) XVIII, 425 (1878)
[3]) Comptes rend. (1894)
[4]) D. R. P. 88363

haben, welche sie veranlaßte die einmal begonnenen Versuche fortzusetzen. Die Überproduktion an Kalziumkarbid in den letzten Jahren des neunzehnten Jahrhunderts und das fast gleichzeitig aufgeworfene Stickstoffproblem bildeten einen mächtigen Ansporn dazu, derartige Versuche energisch aufzugreifen und so geschah dies denn auch bald von mehreren Seiten. F. Rothe, welcher um dieselbe Zeit die Einwirkung von Stickstoff auf Karbide untersuchte, stellte, im Gegensatze zu Frank und Caro fest, daß es wesentlich sei, den Stickstoff ungemischt, im reinen Zustande anzuwenden und ihm war es auch vorbehalten 1898 den Nachweis zu erbringen, daß das Produkt der Absorption nicht Cyanid sondern Zyanamid sei, dessen Bildung in einer Operation nach der Gleichung:

$$CaC_2 + N_2 \leftrightarrows Ca\,CN_2 + C$$

erfolgt. Es entspricht der Konstitutionsformel $Ca = N - C \equiv N$ und ist mit dem Diimid $C{<}^{N}_{N}{>}Ca$ isomer, das sich u. a. daraus durch Einwirkung von Bakterien bildet

Frank und Caro wußten die Mitarbeit Rothes zu gewinnen und die Resultate seiner Arbeiten bilden den wesentlichen Inhalt ihrer deutschen Patente 108 971, 116 087, 116 088.

Es ergab sich später, daß der nach der eben angeführten Reaktionsgleichung herrschende Gleichgewichtszustand bis gegen 1100 Grad nahezu vollständig nach der rechten Seite der Gleichung verschoben ist und daß er sich mit steigender Temperatur und mit sinkendem Druck des Stickstoffs in zunehmendem Maße nach links verschiebt. Eine gründliche Erforschung dieser Verhältnisse steht noch aus; doch erklärt die ungünstige Lage des Gleichgewichtes bei der hohen Temperatur der Karbidbildung (über 1600 Grad s. S. 1 9f), die Mißerfolge bei Versuchen, Zyanamid durch direktes Einleiten von Stickstoff bei der Herstellung von Karbid zu gewinnen. (Das bei der Karbidbildung auftretende Kohlenoxyd wirkt allerdings auch störend)

Die Zersetzung des Kalziumzyanamides, welche noch bei 1300 Grad weitgehend ist und die Schwierigkeit aus Kalziumkarbid und Stickstoff bei tieferen Temperaturen genügend stickstoffreiche Produkte zu erhalten, standen der Durchführung dieser Reaktion lange im Wege und es bedurfte der technischen Vorarbeit eines Jahrzehntes, um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen der Prozeß technisch durchführbar ist.

Den ersten durchschlagenden Erfolg wußte Polzenius zu erzielen, welchem es gelang die Reaktionstemperatur durch Zusatz von Chloriden, insbesondere von Chlorkalzium um etwa 400—500 Grad herabzusetzen und im Temperaturgebiet von 800—900 Grad ein praktisch vollkommen durchazotiertes Produkt zu gewinnen[1]), während Frank und Caro und ihre Mitarbeiter bisher bei Temperaturen von 1000 Grad und darüber arbeiten mußten, bei welchen erhebliche Materialschwierigkeiten auftraten und doch keine sehr weitgehende Azotierung erreicht wurde

Eine katalytische Wirkung wurde auch bei andern Zusätzen beobachtet,

---

[1]) D R P 163 320 auf die Gesellschaft für Stickstoffdünger Westeregeln, später auf die Gesellschaft für Stickstoffdünger Knapsack übertragen.

insbesondere erwies sich auch Fluorkalzium nach Carlson[1]) als brauchbarer Katalysator, selbst Kalk (ferner Pottasche, Soda, Alkalichlorid usw.) wirkt bis zu gewissem Grade günstig ein und dadurch erklärt es sich wohl, daß Frank und Caro, welche beim Überleiten von Wasserdampf über das Karbid Kalk aus demselben freimachten, wie auch Rothe mit technischem (kalkhaltigem) Karbid ohne Wasserdampf eine Absorption beobachten konnten, wahrend ein Meister wie Moissan mit reinen Materialien nichts davon bemerkt hatte.

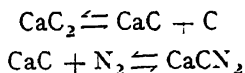
Am gunstigsten wirkt ein Zusatz von 10 % hochkalzinierten Chlorkalziums und mit diesem Zusatz gelang es Polzenius bzw. der Gesellschaft fur Stickstoffdunger Westeregeln, welche die Patente Polzenius' zur Ausfuhrung brachte, zuerst im Jahre 1905 Kalziumzyanamid technisch herzustellen In sehr großem Maßstabe wurde das Polzenius-Verfahren dann in den Werken Knapsack, Groß-Kayna und den Lonza-Werken Basel bzw. Gampel ausgefuhrt.

Erst spater gelang es der mittlerweile von Frank und Caro, der Dynamit-A.-G. Nobel, Siemens & Halske und der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt gebildeten Interessengruppe. der Cyanid-Gesellschaft in der Anlage in Piano d'Orta die Fabrikation auch ohne Katalysator mittels der sogenannten „Initialzundung" dadurch zu ermöglichen, daß sie nur einen kleinen Teil des Karbids durch elektrische Erhitzung (oder durch einen Zundkorper, wie Aluminium, oder ein Gas wie Sauerstoff, Luft, Chlor usw.) auf hohere Temperatur bringen und die exothermische Reaktion so einleiten, die dann lebhaft fortschreitet.

Die erste, in Piano d'Orta in Betrieb gesetzte Anlage hatte eine Leistungsfahigkeit von 40 Tonnen im Tag, spater entstanden acht andre Werke, deren großtes (Piesteritz) 600 Tonnen taglich erzeugen kann.

Fur die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist es ungunstig, daß er nicht in einem Zuge durchgefuhrt werden kann, weil die Temperatur im Karbidofen fur den Azotierungsvorgang zu hoch ist, und daß man auch den Stickstoff auf das erkaltende Karbid nicht einwirken lassen kann, weil die aus dem Schmelzfluß erstarrte Masse dem Stickstoff eine zu kleine und ungunstige Oberflache darbietet, so daß man sich dazu gezwungen sieht, das Kalziumkarbid erst vollig erkalten zu lassen, es dann erst zu pulvern und wieder auf die Reaktionstemperatur im Stickstoffstrome zu erwarmen, — ein Umweg, der die Gewinnung erheblich verteuert

Ehrlich, welcher die Bildung und Zersetzung des Kalziumzyanamids untersucht hat[2]) halt es fur wahrscheinlich, daß diese in folgenden zwei Stufen vor sich geht

$$CaC_2 \rightleftarrows CaC + C$$
$$CaC + N_2 \rightleftarrows CaCN_2$$

und nicht etwa uber Zyanid, wie verschiedentlich angenommen wurde Fur die letztere Phase berechnet er die Warmetonung zu 61 400 Kal und glaubt auf Grund des Nernstschen Theorems, daß die Warmetonung der Kalk-

[1]) Brit Pat. 15 545 (1906)
[2]) Z f Elektrochemie 1922, 529.

stickstoffreaktion von diesem Wert nicht sehr verschieden sein kann, vermutlich aber etwas größer ist

Dolch hat [1]) auf Grund andrer Annahmen uber den Reaktionsmechanismus die Wärmetönung zu 58 700 Kal. angegeben.

Franck und Hochwald berechnen die Azotierungswarme auf Grund von Verbrennungswarmen zu 70—71 000 Kal bei Zimmertemperatur, auf Grund von Messungen des Dissoziationsdruckes auf 61—62 000 Kal bei 1100 Grad [2]).

Das Massenwirkungsgesetz laßt voraussehen, daß die Azotierung durch Steigerung des Stickstoffdruckes begunstigt werden muß. In der Tat hat Lidholm [3]) gefunden, daß die Reaktion bei einer Steigerung des Stickstoffdruckes auf 5—10 Atmospharen so heftig wird, daß man inerte Stoffe, wie Sand oder dgl. zumischen, oder unreineres (minder „gashaltiges") Karbid verwenden muß, um die Temperatursteigerung bei der Einwirkung einzudammen.

Nach der Erforschung der gunstigen Reaktionsbedingungen mußten auch noch die apparativen Fragen gelost werden. Es erschien naturlich wünschenswert, die Fabrikation in kontuierlich wirkenden Apparaten durchfuhren zu können, aber die hohen Temperaturen, bei welchen sie vor sich geht, die lange Dauer der Einwirkung, welche für die durchgreifende Azotierung erforderlich ist, die Schwierigkeit und Wichtigkeit der genauen Temperaturregelung, das Zusammenbacken des Produktes, das eine selbsttatige Fortbewegung des Materials auch bei Zumischung inerter Stoffe oder fertigen Kalkstickstoffs behindert ließen die Verwendung von Drehofen, die von vornherein geeignet scheinen konnten, nicht zu. Von mechanisch betriebenen Apparaten scheint höchstens der elektrisch geheizte Etagenofen Carlsons [4]), in welchem das Material durch Ruhrflugel gekruckt und von einer zur andern etagenformig ubereinander Platten herabgefordert wird, technisch verwendet worden zu sein, als man das Zusammenbacken des Zynamids durch Zusatz von 35 % Sand od. dgl zu beheben wußte. Ein Drehrohrofen der Lonza-Werke [5]) durfte kaum zur Verwendung gelangt sein

Von den zwei Verfahren, welche allein wichtig geblieben sind, das Polzenius und das von der Frank-Caro-Gruppe ausgearbeitete Verfahren wird keines in mechanischen Apparaten ausgefuhrt Das erstere wird kontinuierlich in Kanalofen, das letztere diskontinuierlich in Azotierungsbehaltern mittels „Initialzundung" durchgeführt

b) Darstellung nach Polzenius.

Dieses Verfahren grundet sich, wie bereits eingangs bemerkt wurde, auf die katalytische Wirkung beigemengter Chloride, insbesondere von Chlorkalzium Die Rolle welche der Katalysator bei dieser Reaktion spielt ist von

---

[1]) ib 1920, 455

[2]) XXX Hauptversammlung der Bunsengesellschaft.

[3]) F P 469 045, Brit. Pat 28 524 (1913)'

[4]) F P 417 054 (1910) einen Etageofen beschreibt auch V. Thrane, Norweg. Pat 20 777

[5]) D R. P 312 934

mehreren Seiten untersucht worden[1]. Sie wird wohl dadurch erklärt, daß die Wirkung des Chlorkalziums darin gipfelt, die festen Deckschichten, welche sich bei der Azotierung zunächst bilden, zu verflüssigen (Chlorkalzium setzt auch den Schmelzpunkt von Karbid herab) und dadurch den Fortschritt der Reaktion zu erleichtern ein Eindringen ins Innere zu ermöglichen. Gleichwohl muß das Karbid in feinstgemahlenem Zustande zur Anwendung gebracht werden und es wird dazu mit 10 % seines Gewichtes hochkalzinierten Chlorkalziums in Rohrmühlen im Stickstoffstrome behandelt (Sauerstoff bzw. Luft muß wegen der Explosionsgefahr ferngehalten werden). Dieses Gemisch wird in perforierte eiserne Behälter eingefüllt, die man zu mehreren über- und nebeneinander auf Plateauwagen lädt, welche man der Reihe nach in einen Kanalofen einschiebt.

Der Kanalofen stellt ein mit Eisentüren verschließbares eisernes Rohr vor, das von Chamottemauerung umgeben ist, in welche Leitungen für Feuergase, weiterhin aber Hohlräume für das Durchleiten von Kühlluft ausgespart sind. Die Plateauwagen werden, einer nach dem anderen langsam derart durch den Ofen geschoben, daß beim Einschieben eines neuen Wagens, der letzte Wagen auf der entgegengesetzten Seite des Ofens herausgestoßen wird. Ein Strom reinen Stickstoffs wird den Wagen entgegengeführt.

Die ersten Wagen gelangen so am Anfang des Kanalrohrs mit abziehendem schon heißem Stickstoff in Berührung, welcher die Charge vorwärmt, bei weiterem Fortschreiten gelangen sie in die Zone des Kanals, welche durch Heizgas erwärmt wird und in welcher sie auf die für die Azotierung erforderliche Temperatur gebracht werden. Wenn dies erreicht ist, schiebt man sie durch Einrücken neuer Wagen weiter vor, sie gelangen dabei in eine Zone, in welcher die Reaktion bis zur Erschöpfung des Karbids vor sich geht und endlich in das Ende des Kanalrohrs, in welchem das Produkt durch den eingeleiteten, noch kalten Stickstoff und nötigenfalls auch durch Kühlung des Kanalrohrs von außen durch Luftzirkulation soweit abgekühlt wird, daß es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln herausgenommen, und weiter verarbeitet werden kann. Um die Temperaturen im Kanalofen zu regeln, erfolgt die Einleitung kalten Stickstoffs an mehreren Stellen des Rohres in leicht steuerbarer Weise. Der Heizstoffverbrauch beim Anheizen der frischen Chargen ist gering, die bei der Azotierung freiwerdende Wärmemengen, welche sich auch auf das überschüssige Stickstoffgas überträgt, reicht fast vollständig zur Anheizung aus.

Nach A. J. Allmand und E. R. Williams[2]) sind die zylindrischen Kanalöfen in Knapsack 45,75 cm lang bei 1,83 m Durchmesser, die Plateauwagen, welche man auf Gleisen einrollt nehmen je 14 Kästen auf. Diese perforierten Eisenblechkästen von 76 · 50 · 33 cm Ausmaß werden mit Zeitungspapier ausgelegt, ehe man das Karbidpulver einfüllt. 28 solcher Kästen (also 2 Plateauwagen) werden pro Charge in den Ofen eingeführt. Ist der Ofen beschickt, so werden die gußeisernen Türen luftdicht verschlossen, die Beheizung mit Gas beginnt und sie wird abgestellt, sobald das

---

[1]) Bredig, Z. f. Elektrochemie XIII, 69, 605; Forster u. Jacoby ib. XIII, 101, 820; Polzenius, Chem. Ztg. XXXI 958; Kuhling, Ber. XL, 310; Rudolfi, Z. f. anorgan. Chem. LIV 170; Pallacc (K_2CO_3), Z. f. Elektrochemie XIV, 565.

[2]) Chem. Ztg. 1919, p. 804, 833.

Karbid heiß genug geworden ist, gleichzeitig beginnt man mit dem Einleiten von Stickstoff Die Absorption setzt sofort ein, wahrend die Temperatur des Karbids bei vorschreitender Absorption weiter ansteigt und durch den Gasstrom geregelt wird. Der Vorgang des Anheizens und Azotierens nimmt 28 Stunden in Anspruch Beim Anheizen geht etwas Carbid durch Oxydation verloren, die Blocke uberziehen sich mit einer dunnen Kalkschichte, welche vom fertigen Blocke nach dem Abkuhlen entfernt wird, ehe man den Block zerschlagt, zerstampft und zermahlt

Nach dieser Beschreibung scheint die Herstellung auf diskontinuierlichem Wege zu erfolgen

Die A. G. für Stickstoffdünger gibt an[1]), daß äußerst feinpulvrige, durchaus innige Gemische mit Chlorkalzium oder Fluorkalzium schon bis 650—750⁰ Stickstoff glatt aufnehmen.

Der Stickstoff wurde im Knapsack und Groß-Kayna lange Zeit mittels Kupferspänen aus Luft isoliert, doch scheint man in diesen Werken, wie in den andern dazu ubergegangen zu sein, ihn durch Luftverflussigung zu gewinnen.

c) Darstellung nach Frank-Caro bzw. der Cyanid-Ges.

Die Cyanid-Gesellschaft fuhrt die Azotierung des gleichfalls in Muhlen vorher feingemahlenen Karbids in relativ kleinen Einheiten durch Die Chargen werden in aus Bandeisen oder gelochtem Blech hergestellte, mit Wellpappe ausgelegte, etwa zylinderformige Korbe *K* gefullt, welche etwa 750 kg fassen, also fast 1 Tonne Kalkstickstoff liefern In ihre Mitte ist ein Kohlestab *C* Abb. 135 von etwa 1 cm Starke angeordnet, welcher als elektrischer Heizwiderstand ausgebildet ist und fur die Einleitung der Initialzundung dient, welche es erst ermoglichte, die Darstellung fabrikgemaß durchzufuhren und die Uberhitzungen auszuschließen, welche beim Anheitzen von außen fruher auftraten Die Korbe *K* werden mittels Laufkrahn in die Azotierungsbehalter *B* eingesetzt, welche man durch Deckel luftdicht verschließt Der Prozeß wird dadurch eingeleitet, daß man die Elektrode *C* an den Strom schließt und mit der Gegenelektrode *O* in Beruhrung bringt. Die dabei auftretende Joule sche Warme heizt den Einsatz vor und verkohlt seine Pappeumkleidung, so daß er nunmehr frei mit dem bei *F* eingeleiteten Stickstoff in Beruhrung treten kann Da der Prozeß exotherm ist, schreitet die Erhitzung der Masse wahrend der Azotierung fort, ohne daß

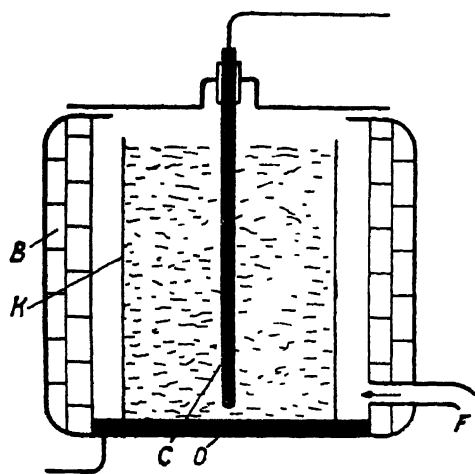



Abb 135

[1]) D. R. P. 299 142.

weiter Wärme zugeführt zu werden braucht, der Heizstrom kann also wieder abgestellt werden.

Der Stickstoff wird durch Rektifikation von Luft gewonnen und weist einen Reinheitsgrad von 99 % auf. Sobald der Azotierungsprozeß im Gange ist, wird der Stickstoff in die Behälter eingesaugt und ein daran angebrachtes Manometer zeigt einen Unterdruck an. Das Aufhören dieses Minderdrucks zeigt die Beendigung der Azotierung an, welche 24—30 Stunden in Anspruch nimmt. Die beim chemischen Umsatz entwickelte Wärme bringt den Einsatz, der bei der Stickstoffaufnahme auch an Volumen zunimmt, stellenweise zum Schmelzen, die fertige Charge bildet daher eine zusammengesinterte Masse, welche sich fest an den Eisenkorb gedrückt hat und die, noch heiß, mit demselben herausgehoben und in eine Kühlhalle befördert wird, wo man sie 24 Stunden sich selbst überläßt. Löst man nach dieser Zeit den Einsatz vom Korb, so erleichtern zwar verkohlte Pappereste, welche sich zwischen Charge und Korb erhalten haben stellenweise die Trennung der steinhart gewordenen angebackenen Masse vom Korb; doch erfolgt diese an anderen Stellen recht schwer, meist erst nach starkem Anwärmen u. dgl. denn beim Erkalten schwindet zwar das Eisenblech, welches die Wärme schneller ableitet, nicht aber der Masseblock, er dehnt sich im Gegenteil an den Stellen, an welchen er mit Luft in Berührung kommt aus, und wächst gleichsam in die Spalten oder Lochungen des Korbes hinein. Die Verbindung wird dadurch eine feste und innige und läßt sich nicht leicht lösen. Man sieht sich meist dazu gezwungen, den Block innerhalb des Korbes zu zertrümmern, oder ihn durch eigene Pressen herauszudrücken, um ihn herausbringen zu können. Die Lebensdauer der Körbe ist bei solcher Mißhandlung nur eine sehr beschränkte, zumal da ihr Material durch die hohe Temperatur in Kontakt mit Kohle und Stickstoff schädliche chemische Veränderungen erleidet.

Die hierdurch notwendig werdende fortwährende Reparatur und Erneuerung der Körbe verursacht hohe Spesen, denn da man in jedem Behälter weniger als ein Tonne Kalkstickstoff auf einmal herstellt und 1—1½ Tage dazu braucht, ist die Zahl der Azotierungsgefäße, welche für eine größere Produktion erforderlich sind, eine recht große. Sie zählt bei mittelgroßen Fabriken nach mehreren Hunderten, über tausend, bei sehr großen. Die Reparatur- und Erneuerungskosten erreichen daher leicht sechsziffrige Zahlen im Jahre.

Durch einen einfachen Kunstgriff hat es Dienemann in Piesteritz verstanden, diese Schwierigkeiten und die durch stete Reparatur hervorgerufenen Unkosten dadurch wesentlich zu verringern, daß er den Einsatz noch heiß aus dem Korb stürzt. Ein einfaches Entleeren der Charge in glühendem Zustande, wäre für die Bedienungsmannschaft zu gefährlich. Dienemann verfährt[1]) nun so, daß er den Korb zunächst durch einen Deckel abschließt, welcher etwa 10—15 cm von der Oberfläche der Charge absteht und jetzt den Korb, in noch glühendem Zustande, stürzt. Der noch weiche Masseblock rutscht dabei herunter, kommt auf den Deckel (welcher nun den Boden bildet), zu liegen und löst sich dabei glatt von den Wandungen des Korbes. Ein nachträgliches Anbacken des Masseblockes an den Eisenblechdeckel

[1]) D. R. P. 309 173 (1918).

(bzw. -boden) kommt kaum vor, so daß die Schwierigkeiten der Korbentleerung fast ganz behoben erscheinen.

Diese Art der Korbentleerung steht schon langer in Gebrauch, sie hat sich im Dauerbetriebe bestens bewahrt

D u c h e m i n hat einen Einsatzofen konstruiert, in welchem der Stickstoff zwanglaufig durch die Charge hindurchgefuhrt wird [1]), doch hat sich diese Konstruktion anscheinend nicht sehr bewahrt

Hingegen steht ein Einsatzofen nach Abb 136 mit zwanglaufiger Fuhrung der Gase in vertikaler Richtung bei den B a y r i s c h e n S t i c k s t o f f w e r k e n in Gebrauch [2])

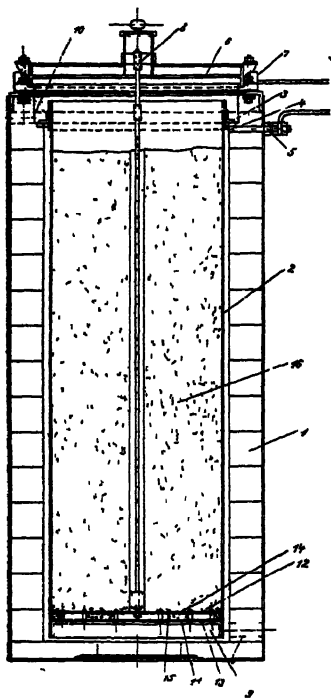



Abb. 136

Wahrend sonst das Gas durch die Seitenoffnungen des Korbes zum pulverförmigen Material dringt und dieses durch Auskleiden des Korbes mit Wellpappe, welche spaterhin verkohlt am Herausfallen gehindert wird, dichten die B a y r i s c h e n S t i c k s t o f f - w e r k e den Korb seitlich gegen den ausgemauerten Behalter ab, fuhren das Gas von unten ein, oben ab (oder umgekehrt) und verwenden einen gelochten Boden Um das Herausfallen des Pulvers durch die Bodenoffnungen zu verhindern, stellen sie den Boden aus zwei gelochten Platten her, deren Bohrungen gegeneinander versetzt sind und legen zum Abschluß zu unterst grobkorniges Material, z B. trockenen Koks, Kalk, Kieselsteine oder dgl Auf der Abb 136 stellt 1 die gemauerte Ofenwandung, 2 den Einsatz, der mit seinem Ring aus Winkeleisen 3 auf dem Vorsprunge 4 aufliegt und dadurch mit der Stromzufuhrung 5 in Kontakt steht, 6 stellt den Deckel, 7 die zweite Stromzufuhrung, 8 die Heizelektrode für die Initialzundung dar Der Stickstoff wird bei 9 eingefuhrt, bei 10 abgeleitet Die Bodenplatten 11 und 12, deren Bohrungen 13 und 14 gegeneinander versetzt sind, nehmen in ihren Zwischenraum Koks oder anderes grobkorniges Material 15 auf, welches man mittels eines Besens durch die Öffnungen der oberen Platte hineinkehrt, es lagert sich in seinem naturlichen Boschungswinkel dort ab und laßt das eingestromte Gas durch Abb. 137 stellt eine andere Ausfuhrungsform des Bodens dar, welcher danach durch ringformige kompakte Platten 17, 18, 19, 20 abgeschlossen ist, die treppenrostartig ubereinander gestellt sind, so daß beim Auskippen des fertig azotierten Gutes der lose aufliegende Boden mit herausgekippt wird

Die B a y r i s c h e n S t i c k s t o f f w e r k e fuhren das Gas relativ schnell durch die Azotierungsofen, um die, wahrend des Prozesses auftretende

[1]) D R P 332 477 (1919)
[2]) D R P 392 456 (1924)

Fremdgase (Wasserstoff usw) welche die Azotierung hemmen, fortzuspulen und fuhren das Gas nach Entfernung dieser fremden Beimengungen dem Prozeß in gereinigtem Zustande wieder zu[1]. Sie wollen ferner die Arbeit beim Azotieren dadurch verbessern, daß sie mehrere Azotiersatze in einen Azotierungsbehalter unterbringen. Die Größe der Behälter, welche die Korbe aufnehmen, wird so bemessen, daß die Reaktion von einer Zundungsstelle aus eingeleitet werden kann, wobei die Warmestrahlung beim Prozeß besser ausgenutzt und großere Karbidmengen auf einmal in Behandlung genommen werden konnen Dadurch soll sich die Reaktionsdauer verkurzen, der Azotierungsgrad um 10—15 % erhohen lassen[2].

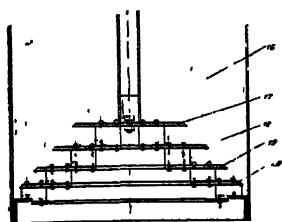
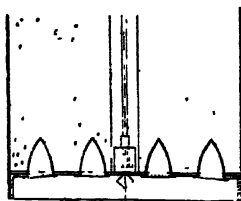



Abb 137 Abb 138

d) Kontinuierliche Prozesse.

Von mechanischen, kontinuierlich arbeitenden Öfen haben sich bisher nur die von Carlsson zuerst verwendeten Etageofen[2] praktisch bewahrt, in welchen das Karbid mit Katalysatoren und mit warmeaufnehmenden Verdunnungsmitteln (Sand) oder dgl vermengt, in Arbeit genommen wird. Solche Öfen, bei welchem die Charge durch Ruhrarme, Kratzer od. dgl. von Etage zu Etage herabgekruckt wird, stehen in Schweden in Verwendung. Die A B. Nitrogenium in Stockholm hat sie dadurch verbessert daß sie das Umruhren und Weiterbefordern der wieder mit 10—25% (vorzugsweise 25%) Sand und einem Katalysator (vorzugsweise Fluorkalzium) versetzten Masse durch hin- und hergehende harkenahnliche oder pflugscharahnliche Werkzeuge besorgt, welche bei ihrer Vorwartsbewegung das Material durchgraben und es gleichzeitig vorwarts schieben, beim Zuruckgehen sich aber von der mit Material bedeckten Platte abheben und parallel zu ihr im Gasraum in die Anfangsstellung zuruckkehren um dann von neuem das Material zu durchpflugen usw. Die Kuhlung der Werkzeuge auf ihrem Ruckwege erschwert das Ansetzen fester Klumpen an dieselben und wirkt gunstig Durch diese Art der Bearbeitung erhalt man ein besser durchazotiertes Produkt (bis zu 25 % N), das keine Karbidklumpen einschließt und ein Gut liefert, welches eine porose koksartige Konsistenz aufweist und sich leicht zerkleinern laßt

Eine andre kontinuierliche von Totani angestiebte Herstellungsweise durfte noch nicht uber das Versuchsstadium hinausgekommen sein

Drehrohrofen sind mehrfach erprobt worden, doch haben sie sich anscheinend bisher nicht bewahrt, obwohl ein kontinuierliches Arbeiten mit ihnen sehr bequem ware. Die Hauptschwierigkeiten, welche sich ihrer Verwendung in den Weg stellen sind die relativ lange Zeitdauer der Reaktion

[1]) D. R P 326 613 (1918), 392 456
[2]) D. R P 325 152, 330 165

sowie die teigformige Konsistenz, welche das Material wahrend der Behandlung annimmt und die dazu fuhrt, daß es sich an die Wande anlegt statt bei der Rotation der Trommel immer wieder herabzufallen. Im Carlson-Ofen hat sich diese letztere Schwierigkeit durch Sandschutz beheben lassen, doch scheint eine solche Maßregel bei der Verwendung von Drehtrommeln nicht ausreichend zu sein.

Ein Drehrohrofen, bei welchem der Stickstoff im Kreislauf erhalten wird und zur Temperaturregelung dienen soll, beschreibt u. a. das Elektrizitatswerk Lonza [1]) doch steht er, wenn er uberhaupt in Betrieb genommen wurde, dort nicht mehr in Verwendung.

Mehrere Konstruktionen stammen von Polysius, welcher den Ofen mit Quarzit, Zement oder Klinker ausfuttern will und die Schwierigkeit des Anbackens, Anlegens der Masse an die Ofenwand dadurch zu bekampfen sucht, daß er seine Außenwand in dem Teile, in welchem die Reaktion stattfindet durch Wasser abkuhlt [2])

e) Das Produkt und seine weitere Verarbeitung.

Das technische Kalziumzyanamid enthalt 20—22 % Stickstoff, die chemisch reine Verbindung würde rund 35 % Stickstoff enthalten. Die Differenz erklart sich daraus, daß das Produkt aus unreinem, bloß 75—85%igem Kalziumkarbid hergestellt wird, von welchem noch ein Rest von 0,25—3 % unverändert zurückbleibt und daß es die, bei der Azotierung abgespaltene graphitische Kohle einschließt.

Das mit Katalysatoren hergestellte Zyanamid unterscheidet sich durch einen Halogengehalt (beim Polzenius - Verfahren Chlor, beim Carlson-Verfahren Fluor) von den ohne Katalysator hergestellten Produkten Wenn keine Uberhitzungen oder anderweitige Storungen bei der Azotierung auftreten, ist es meist besser durchazotiert wie das ohne Katalysator hergestellte Produkt, welches meist noch 2—3% unverandertes Karbid enthalt, wahrend das Polzenius - Produkt meist weniger wie 1 %, in gunstigen Fallen nur ¼ % einschließt.

Das steinharte Produkt muß gebrochen (meist noch gestampft) und gemahlen werden, es ist also sowohl vor, wie nach der Azotierung eine weitgehende Zerkleinerung erforderlich. Das zerkleinerte Produkt stellt ein graues Pulver vor, seine ungefahre Zusammensetzung ist [4]).

	nach Polzenius	nach Frank-Caro
N	ca. 21 %	20—21 %
C	„ 17 %	17—18 %
Cl	5 %	0 %
CaO	54 %	56—57 %

Den Rest bilden verschiedene Verunreinigungen, welche aus dem Karbid stammen, wie Kieselsaure, Ferrosilizium usw.

[1]) D R P 338 275
[2]) D R P 312 934.
[3]) D R. P 329 961, 330 943
[4]) cf. Krauß

Einer Beschreibung der Anlage Muscle Shoals wird folgende Analyse beigefügt [1])

$CaCN_2$	63 %
CaC_2	2 %
CaO	13 %
CaS	1 %
freier C	11 %
SiO_2	3 %
MgO	2 %
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	2 %
Verschiedene Verunreinigungen	3 %

Caro gibt [2]) folgende Analyse für Durchschnitts-Roh-Produkte an:

$CaCN_2$	52 %
CaO	21 %
C	14 %
SiO_2	2 %
Eisenoxyd, Tonerde usw.	4 %

welche davon ziemlich verschieden ist.

Den Brennstoff- und Kraftaufwand gibt [3]) er zu 3,3 kg Koks oder 2,5 kg Koks und 0,9—1 kg Kohle neben 15—17 Kilowattstunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs an und teilt mit, daß sich der Brennstoffverbrauch durch Ausbildung der Anlage auf etwa 2,8 kg Koks verringern ließe.

Dagegen bringt Besemfelder [4]) folgende Aufstellung für den Brennstoffverbrauch pro kg Stickstoff im Kalkstickstoff:

2,740 kg	bei der Karbiderzeugung,
0,220 kg	Elektrodenkohle bei der Karbiderzeugung,
1,200 kg	Kohle zur Gewinnung gebrannten Kalks fur Karbid,
0,015 kg	Elektrodenkohle fur die Initialzundung bei der Azotierung,
0,170 kg	Teerol fur die Entstaubung des Kalistickstoffs,
0,075 kg	Koks und Briketts zur Trocknung des Flußspades (Carlson) und zur Gewinnung von CO_2 (s w. u.).
4,420 kg	Brennstoff und 15,9 Kilowattstunden.

Der Karbidgehalt des Kalkstickstoffs hat zur Folge, daß das Produkt unter Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft oder von Wasser Azetylen entwickelt Eine Explosionskatastrophe, welche auf dem norwegischen Dampfer „Snorre“ vorgekommen ist und auf die Azetylenentwicklung aus Kalkstickstoff zuruckzufuhren war, bestimmte die norwegische Regierung, ein Gesetz herauszugeben, welches den hochsten zulassigen Gehalt von Karbid im Zyanamid mit 0,2 % festsetzte und die Versendung karbidreicheren Produktes verbot.

1) El. Met Eng 1919, 8; Electric Wrold 1919, 1677, 1729

2) Chem Ztg 1911 weitere Analysenangaben· Monnier, Chem Ztg XXXV, 301 (1911), Stutzer, ib 4, 6, Kappen, ib 950, Dinslage, ib 1045, Caro, Z f anorgan Chem 1910, 240

3) Chem Ztg 1919, p 604, 865.

4) Chem. Ztg 1919, S 521.

Da es kaum möglich ist das Karbid bei der Azotierung, selbst nach dem Polzenius-Verfahren sicher bis auf 0,2 % aufzubrauchen, muß es aus dem gewonnenen Produkt entfernt werden. Dies geschieht in den sogenannten Hydromixern, die zumeist aus doppelwandigen Trommeln bestehen, in die durch Düsen, Wasser in feinste Tropfen verteilt, eingeführt wird, während der pulverförmige Kalkstickstoff durch eine Transportschnecke fortbewegt wird. Man benutzt aber auch offene Tröge dazu. In der amerikanischen Anlage in Muscle Shoals[1]) sind die Entgasertröge beispielsweise 0,91 m breit und 11 m lang, oben offen und nehmen eine Welle mit 0,408 m langen Rührarmen auf, welche 50 Touren in der Minute macht und den Kalkstickstoff mit einer Geschwindigkeit von 15 m in der Minute fortbewegt. Beim Durchgang durch den Apparat erwärmt sich das Produkt nur gelinde (stärkere Erhitzung die zur Bildung von Dizyanamid, zur Abspaltung von Ammoniak s. w. u. führen kann, ist zu vermeiden) und fällt vollkommen trocken aus den Trögen. In Knapsack wird das Material mit Wasserdampf behandelt, die Behandlung mit Wasserstaub dürfte aber allgemeiner sein. Ein Überschuß an Wasser ist zu vermeiden, weil er Klumpenbildung verursacht.

Für die Haltbarkeit des Kalkstickstoffs ist es wichtig, trockenes Produkt herzustellen, weil feuchtes Produkt beim Ablagern, besonders in der Wärme eine Hydrolyse nach.

$$2\,CaCN_2 + 2H_2O = Ca(HCN_2) + Ca(OH)_2$$

erleidet. Das dabei auftretende saure oder primäre Kalziumzyanamid geht entweder nach

$$Ca(HCN_2) + 2\,H_2O = CN \cdot NH_2 + Ca(OH)_2$$

in freies Zyanamid über, welches sich nach

$$2\,CN \cdot NH_2 = (H_2CN_2)_2$$

in Dizyandiamid umlagert, oder es zerfällt nach

$$Ca(HCN_2) + 5\,H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 4\,NH_3$$

in Ammoniak, welches verloren geht.

Der so nachbehandelte Kalkstickstoff ist in entsprechender Mahlung oder Granulierung zwar ohne weiteres als Düngemittel verwendbar, doch ist seine Handhabung recht unangenehm, weil er viel ätzenden Staub entwickelt, so daß er nur mit der Maschine (und da auch nicht gegen den Wind) auszustreuen ist. Das Einatmen von Kalkstickstoffstaub führt, besonders in Verbindung mit Alkoholgenuß zu eigenartigen, wenn auch vorübergehenden und ungefährlichen Vergiftungserscheinungen. Als Düngemittel sehr wirksam, ist es wegen dieser unangenehmen Eigenschaften doch unbeliebt geblieben. Nach Polzenius hergestellter Kalkstickstoff staubt weniger, weil das hygroskopische noch enthaltene Chlorkalzium dem entgegenwirkt, doch ist ein Feuchtigkeitsgehalt, wie schon bemerkt, auch schädlich, weil er den Kalkstickstoff weniger lagerfähig macht und seine teilweise Zersetzung befördert. Deshalb sieht es Carlson als großen Vorzug an, Fluorkalzium als Katalysator zu verwenden, weil es ein nicht hygroskopisches Produkt liefert.

Um die unangenehmen Eigenschaften des Kalkstickstoffs zu mildern, insbesondere das Stauben zu verringern, will Carlson das Produkt durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser verbessern. Das Stauben und

---

[1]) l. c.

besonders die Entwicklung ätzenden Staubes ist nämlich in erster Linie auf den Gehalt des Karbids an ungelöschtem Kalk zurückzuführen, welcher sich nur langsam bei Wasserzusatz hydratisiert. Viele andere Zusätze sind vorgeschlagen worden. Beispielsweise wollen die Ostdeutschen Stickstoffwerke A.-G.[1]) trockenen, feingemahlenen Asphalt, die Rhenania[2]) 5—15 % Silitgestein bei gleichzeitiger Vermahlung, Rossi[3]) Leuzit, Stutzler[4]) Kolloide z. B. $Fe(OH)_3$, Schröder[5]) soviel $MgCl_2$ zusetzen, daß das vorhandene CaO gebunden wird, Müller will das Produkt mit Endlaugen der Sulfitzellulose-Fabrikation behandeln, die Bayrischen Stickstoff-Werke A.-G.[6]) wollen es mit Bindemitteln unter hohem Druck zu Briketts pressen usw. Am besten ist es noch, dem Kalkstickstoff 3—4 % schwerere Steinkohlenteeröle beizumengen[7]) oder allgemeiner geringe Mengen animalischer, pflanzlicher, oder mineralischer Fette, Öle oder ähnliche in Wasser unlösliche, in der Wärme zerfließlicher Substanzen zuzusetzen. Dadurch wird die Eigenschaft des Materials Wasser anzuziehen zwar nicht behoben, aber die dabei auftretende lokale Temperaturerhöhung wird — vielleicht infolge Fließens des Fettes oder Öles — gemildert. Bei der Wasseranziehung wird deshalb kein Ammoniak ausgetrieben, der Stickstoffverlust beim Lagern wird dadurch wesentlich verringert, das Produkt staubt nicht und ist angenehmer und bequemer zu handhaben

Trotzdem ist auch dieses Produkt nicht sehr beliebt, wenn auch der Widerstand der Landwirte schon nachgelassen hat. Manche Fabriken suchen den Kalkstickstoff daher lieber in granulierter, als in Pulverform in den Handel zu bringen, z B die North-Western Cyanamide Co. Vergleichsproben ergaben

Maschen auf den Quadratzoll	Geolter Kalkstickstoff	Granulierter Kalkstickstoff
14— 34	26 %	63 %
34—175	30 %	28 %
Staub	44 %	9 %

Nach Versuchen, welche in Deutschland ausgeführt worden sind, soll freilich die Düngekraft des granulierten Produktes eine geringere sein

---

Die unangenehmen Eigenschaften des Kalkstickstoffes, welche seine Verwendung in der Landwirtschaft infolge erschwerter Streufähigkeit unbeliebt machen und eine gewisse Vorsicht in seiner Behandlungsweise verlangen, haben Bestrebungen ins Leben gerufen, welche in den letzten Jahren darauf hinauslaufen, ihn durch chemische Behandlung zu „veredeln", d h in Produkte überzuführen, welche ebenso günstig wirken ohne dieselben unangenehmen Begleiterscheinungen zu zeigen und zwar suchte man in erster Linie

1) D R P 241 995
2) D R P 345 815
3) U S A. Pat 1401 648, 1401 649
4) D R P 245 522
5) D R P 243 226
6) D R P 231 646
7) D R P 225 297.

Ammoniak bzw. Ammoniaksalze oder Harnstoff, sowie deren Derivate herzustellen. Diese Umwandlungen des Kalkstickstoffs haben große Bedeutung gewonnen.

Bei der Einwirkung von kaltem Wasser zerfallt Kalziumzyanamid zunachst in Kalziumhydroxid und basisches Kalziumzyanamid, das allmahlich in Dizyandiamid übergeht, gemäß der Gleichung

$$2\ CaCN_2 + 4\ H_2O = 2\ Ca(OH)_2 + (CN \cdot NH_2)_2$$

Uberhitzter Wasserdampf spaltet hingegen den Stickstoff als Ammoniak ab nach:

$$CaCN_2 + 3\ H_2O = CaCO_3 + 2\ NH_3.$$

Das so gebildete Ammoniak zeichnet sich durch große Reinheit aus, es kann als Ausgangsmaterial fur die Herstellung aller Arten von Ammoniakpraparaten dienen, oder zur Herstellung von Salpetersaure durch katalytische Oxydation.

Die Herstellung von Kalziumkarbid, seine Azotierung und die Abspaltung von Ammoniak aus dem gewonnenen Kalkstickstoff eroffnet somit einen Weg, den atmosphärischen Stickstoff in Ammoniak, Salpetersaure und seine Derivate überzuführen. Die Industrie hat bewiesen daß dies auf diesem Wege wirtschaftlich möglich ist, die Zukunft wird erst lehren konnen, ob dies auch der beste Weg ist, zu diesen Produkten zu gelangen, und ob er die Konkurrenz mit dem nach Haber synthetisch aus den Elementen gewonnenen Ammoniak und mit dem durch Luftverbrennung gewonnenen Stickstoffsauerstoffverbindungen bestehen wird.

a) Herstellung von Ammoniak.

Die grundlegende Entdeckung, daß es gelingt nach der oben angefuhrten Gleichung durch Einwirkung von Wasserdampf unter Druck Ammoniak aus Kalkstickstoff zu bilden, ist zuerst im D R. P. 134 289 von Frank und Caro beschrieben worden

Diese Reaktion geht aber nicht so schnell und glatt vor sich als man es wunschen würde Um den gesamten Stickstoff auszutreiben muß man die Temperatur bis uber 400 Grad hinaus steigern und bei diesen Temperaturen treten schon nennenswerte Stickstoffverluste auf, wie es scheint, durch Ammoniakzersetzung

Begünstigt wird die Reaktion durch Chlorkalziumzusatz[1]), es halt das Wasser noch bei hohen Temperaturen in der Masse zuruck und scheint auch direkte katalytische Wirkung auszuuben. Man erzielt eine quantitative Ammoniakabspaltung schon bei 350 Grad, wenn man Kalkstickstoff mit flussigem Chlorkalzium verruhrt und die Masse unter Rühren bei allmahlicher Temperatursteigerung auf 350 Grad bis zur Trockene erhitzt.

Fur die Gewinnung reinen Ammoniaks ist es naturlich wesentlich, zu verhindern, daß aus den Phosphiden, Sulfiden und Siliciden, welche das Karbid oft verunreinigen Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Siliziumwasserstoff gleichzeitig mit dem Ammoniak entstehen und sich diesem bei-

---

[1]) Gesellschaft fur Stickstoffdunger Westeregeln D R P. 198 706

mischen. Schon in kleinen Mengen stören sie oft die weitere Verwendung des Ammoniaks (als Katalysatorengifte, besonders die Oxydation unter Zuhilfenahme von Katalysatoren) erheblich, in größeren Mengen können sie Explosionen im Arbeitsgange verursachen. Wenn man nicht schon gut entgastes, praktisch karbidfreies Zyanamid (mit etwa 0,01—0,06 % CaC_2) verwendet, ist es vorsichtig das Karbid unbedingt einem Mischprozeß mit kaltem Wasser, dem man vorteilhafterweise auch Chlorkalzium zusetzt, solange zu unterwerfen bis alles Phosphid usw. sicher zerstört ist, ehe man es in Autoklaven weiter verarbeitet, in welche man es allmählich unter Rühren einführt.

Die Autoklaven werden das erstemal mit Wasser, später mit Betriebslauge gefüllt, während des Eintragens des Zyanamids entweicht das aus etwaigen Karbidresten noch entwickelte Azetylen. Den nun geschlossenen Autoklaven erhitzt man zunächst auf 130—145 Grad. Bei diesen Temperaturen beginnt die Ammoniakentwicklung lebhaft zu werden, und man steigert die Temperatur im Maße in welchem die Ammoniakentwicklung nachläßt, sukzessive auf etwa 400 Grad bis die Gasentwicklung ein Ende findet. Um auch das von der Lauge zurückgehaltene Ammoniak zu gewinnen, leitet man evtl. noch Dampf von 6—8 Atm. Druck ein und treibt das Ammoniak-Wasserdampf-Gemisch noch durch etwa 1½—2 Stunden weiter aus. Nach beendigter Behandlung wird der Schlamm, welcher im Wesen aus Kalziumkarbonat und graphitischer Kohle besteht, durch ein Bodenventil abgelassen, die darüber stehende klare Betriebslauge führt man wieder zurück und benutzt sie erst zum Maischen, dann zur Füllung neuer Autoklaven.

L a n d i s [1]) beschreibt den Arbeitsgang der A m e r i c a n C y a n a m i d e Co recht eingehend und führt an, daß dieselbe in 15 Stahlautoklaven, welche auf 15 Atm Druck geprüft sind und 6,4 m Höhe, bei 1,8 m Durchmesser besitzen, täglich 34 t Ammoniak liefert. Jeder Autoklav wird zunächst mit 5,5 cbm Lauge gefüllt, dann mit dem Drittel bis Halben vom Flüssigkeitsgewicht an vorgemaischtem Kalkstickstoff. Der verarbeitete Kalkstickstoff enthält 1 % Karbid, das wohl beim Maischen größtenteils zersetzt wird Das während des Füllens des Autoklaven noch gebildete bzw bei beendigter Füllung, welche unter stetem Rühren vorgenommen wird und etwa 1 Stunde dauert, zurückbleibende Azetylen ist so verdünnt, daß es unschädlich bleibt Zur Unterstützung der Ammoniakabspaltung wird noch Soda und gelöschter Kalk eingetragen, die sich zu Ätznatron umsetzen, welches die Ausbeute erhöht [2]) und die Bildung schwer zersetzlicher Zyanamidpolymerer verhindert. Im geschlossenen Autoklaven wird dann der Druck innerhalb von 15 Minuten auf 3—4 Atmosphären gesteigert und langsam nach und nach auf 15 Atm getrieben. Die Entbindung ist nach 1½ Stunden großenteils beendet, dann wird das zurückgehaltene Ammoniak noch durch 1½ Stunden ausgetrieben, endlich noch ein drittes Mal Dampf mit 6—8 Atm. Druck eingeleitet, welches noch 2 % Ammoniak gewinnen läßt Der Autoklav wird nun in üblicher Weise entleert und darauf gleich wieder mit neuer Charge gefüllt

D e r ö s t e r r e i c h i s c h e V e r e i n f ü r c h e m i s c h e u n d m e t a l l u r g i s c h e P r o d u k t i o n in Außig schaltet eine Reihe mit

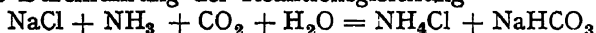
---

[1]) Chem Metallurg Eng 1916, p 87.
[2]) J H. S i d h o l m , D R P 277 252. L a n d i r , U. S A. Pat 1149 653, 1163 095.

Überdruckventilen armierter mit Ruhrern ausgestatteter Autoklaven ringförmig hintereinander, so daß jedes Gefäß der Reihe nach, als erstes, zweites, drittes usw. schließlich als letztes geschaltet werden kann. Von einem zum andern Autoklaven steigert sich der Druck, beim letzten, in welchem der letzte Teil der Ammoniak-Entbindung vollzogen wird, ist er am hochsten. Ist die Entwicklung hier beendet, so schaltet man den vorletzten Autoklaven als letzten, beschickt den ausgeschalteten mit frischer Charge und schaltet ihn als ersten usw. Der Bruden der Zersetzungsgefaße muß die folgenden der Reihe nach durchstreichen und der Prozeß soll auf diese Weise mit großerer Dampfokonomie durchgefuhrt werden konnen.

Das Ammoniakgas wird gewohnlich in Schwefelsaure absorbiert, das dabei gebildete Sulfat wird durch Druck- oder Saugheber abgezogen, zentrifugiert und auf bekannte Art weiter behandelt, wahrend die abgeschleuderte Säure in die Absorptionsgefaße zuruckfließt Auch auf Ammoniumchlorid wird solches Ammoniak, wenn auch seltener verarbeitet, und von mehreren Seiten ist eine Kombination der Ammoniakabspaltung aus Kalkstickstoff mit dem Solvay-Prozeß vorgeschlagen worden [1]).

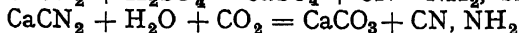
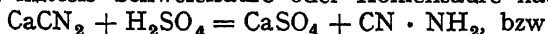
Chlorammonium kann man nach dem D. R. P 290 747 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auch durch Sattigen eines Gemisches von fein verteiltem Kochsalz in Schwefelsaure mit Ammoniak bei Innehaltung der richtigen Mengenverhältnisse herstellen. Filtriert man das sich ausscheidende Natriumsulfat heiß ab, so kristallisiert das Ammoniumchlorid beim Erkalten aus der Mutterlauge in reinem Zustande aus. Dieses Verfahren ist allerdings etwas unbequem und dürfte keine große Bedeutung erlangt haben, hingegen erweckt eine Art modifizierten Solvay-Prozesses welcher die Durchfuhrung der Reaktionsgleichung

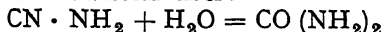
$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3$$

zum Gegenstande hat, großes Interesse.

β) Herstellung von Harnstoff.

Zunehmende Bedeutung gewinnt auch die intermediare Uberfuhrung von Kalkstickstoff in freies Zyanamid durch Saure und die darauffolgende Bildung von Harnstoff durch Wasseranlagerung

Aus dem Kalkstickstoff entsteht freies Zyanamid in der Kalte durch Austreiben mittels Schwefelsaure oder Kohlensaure nach

$$CaCN_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CN \cdot NH_2, \text{ bzw}$$
$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + CN, NH_2$$

Beim Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren, wie Zinnsaure, Mangansuperoxyd usw. geht das Zyanamid ziemlich glatt durch Wasseranlagerung in Harnstoff uber.

$$CN \cdot NH_2 + H_2O = CO\,(NH_2)_2$$

Es ist von mehreren Forschern festgestellt worden, daß gewisse Bodenbakterien Kalkstickstoff in Harnstoff uberfuhren, der sich im Boden rascher oder langsamer in Ammoniumkarbonat umsetzt, auch im alternden Kalkstickstoff tritt manchmal Harnstoff auf Die technische Gewinnungsweise baut auf die Arbeiten von Kappen [2]) und Immendorf auf, sie wird meist

---

[1]) Julius Baumann, Oest. Pat. 72 870, D. R. P. 313 827.
[2]) Habilitationsschrift Jena 1913.

derart ausgefuhrt, daß man zunachst Kalkstickstoffpulver unter Vermeidung einer Erwarmung, welche zu weitgehender Dizyandiamidbildung (besonders in alkalischer Lösung) und sogar zu Ammoniakabspaltung fuhren kann, in kaltes Wasser eintragt, dann Kohlensaure einleitet, bis alles Kalzium gefallt ist und das Zyanamid vollstandig in Losung gegangen ist. Man nutscht nun ab, sauert das klare Filtrat mit Schwefelsaure an und digeriert bei 70° in Gegenwart von Katalysatoren. Als solche haben sich z. B. Mangansuperoxydhydrat, aus Pinksalz hergestellte Zinnsaure, Eisenhydroxyd, Bleisuperoxyd, Chromhydroxyd und ähnliche Kolloide bewahrt, ihre Menge bleibt weit unter derjenigen der behandelten Stoffe zurück. Beim Eindampfen der Losung scheidet sich der Harnstoff in langen Nadeln ab, seine Bildung ist nahezu quantitativ.

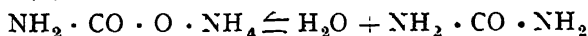
Die Farbwerke Hochst haben beobachtet, daß Harnstoff, der aus Kalkstickstoff gewonnen wurde, das nach Polzenius hergestellt worden war fast immer etwas Ammonsalz enthalt, das seine Streufahigkeit herabsetzt, weil sich hygroskopisches Doppelsalz bildet. Durch Zusatz getrockneten Kalkschlammes, der bei der Fabrikation abfallt, konnte dieser Fehler behoben werden, indem gleichzeitig der Stickstoffgehalt ohne Zusatz weiterer Fremdstoffe auf das gebrauchliche Maß von 20% herabgesetzt wurde[1]).

Nach dem D R. P. 267 514 wird empfohlen die Uberfuhrung chlorkalziumhaltigen Kalkstickstoffs in Harnstoff derart vorzunehmen, daß man zunachst nur solange Kohlensaure in die Kalkstickstoffmasse einleitet, bis das gesamte Zyanamid als zyanamid-kohlensaurer Kalk ausgefallt ist Man filtriert, wascht mit kaltem Wasser nach, schwammt den Filtrierruckstand in kaltem Wasser auf und leitet wieder Kohlensaure ein, bis das stickstoffhaltige Produkt restlos als freies Zyanamid in Losung gegangen ist, das dann wie oben weiter behandelt wird.

Behandelt man das Zyanamid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder eines Schwermetallsulfides so kann man auf analoge Art, statt des Harnstoffs, Thioharnstoff $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ erhalten[2])

Ein anderer Weg, der vom Kalkstickstoff uber Ammoniak zur Gewinnung von karbaminsaurem Ammoniak fuhrt, aus welchem sich durch Wasserabspaltung Harnstoff bilden laßt, scheint noch großere Bedeutung zu besitzen.

Nach dem D R P. 318 236 der Badischen Anilin-Soda-Fabrik kann man aus Ammoniak, Wasserdampf und Kohlensaure Gemische aus Karbonat und Ammoniumkarbonat gewinnen. Das so gewonnene karbaminsaure Ammoniak wird unter Druck in Harnstoff nach

$$NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 \leftrightharpoons H_2O + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$$

umgewandelt, es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei welchem 30—40 % Harnstoff entsteht, welches sich leicht vom Ausgangsmaterial trennen lassen[3])

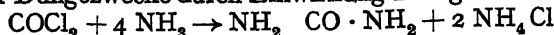
---

1) D R P 304 184

2) Kappen, „Die Katalyse der Zyananide", Habilitationsschrift Jena 1913, K v Immendorf, D R P 254 574, 256 524/5, 257 642 3, 257 827, 267 206 7 Vgl hierzu auch J Baumann, Chem Ztg 1920, p 275

3) L Bourgeois, Bulletin Min. (3) XVII, 474 (1897), F. Fichter und B Becker, Ber XLIV, 3473, 1911, Sewis u Burrows, J of the Amer Chem Soc XXXIV, 1517 (1912)

In diesem Zusammenhange mag darauf hingewiesen werden, daß Siemens & Halske neuerdings[1]) Gemische aus Harnstoff und Chlorammonium fur Düngezwecke durch Einwirkung Phosgen auf Ammoniak nach:

$$COCl_2 + 4\,NH_3 \rightarrow NH_2\quad CO \cdot NH_2 + 2\,NH_4Cl$$

herstellen. Das Produkt scheint seinem Zwecke gut zu entsprechen, seine Bildung erfolgt glatt, Polymerisationsprodukte, die sich nebenher bilden, wirken nicht schadlich.

2. Herstellung von Azetylen und seiner Abkömmlinge (Azetylenchloride Azetaldehyd, Alkohol, Essigsäure, Azeton usw.) aus Kalziumkarbid.

Die Herstellung von Azetylen aus Kalziumkarbid bildete das erste Ziel der jungen Karbidindustrie. Die Schonheit und Leuchtkraft der offenen Azetylenflamme rief in weiten Kreisen, die Ansicht hervor, Azetylen wàre dazu berufen, das Leuchtgas zu ersetzen und zu verdràngen Wenn sich diese Erwartung auch nicht bestatigt hat, so hat sich doch das Azetylenlicht fur Einzelanlagen und zur Beleuchtung kleiner Ortschaften, welche nicht durch elektrisches Licht versorgt werden konnen durchaus bewahrt.

Eine weitere bedeutende Anwendung hat das Azetylen bei der autogenen Schweißung zur Bearbeitung von Metallen gefunden, da die Azetylen-Sauerstoff-Flamme sich dabei zum Schweißen und Schmieden der Metalle am besten bewährt.

Seine Anwendung fur diese und ahnliche Zwecke ist besonders bequem geworden, seitdem man es in Losung, als „Dissousgas“ in Stahlflaschen wie andere verdichtete Gase in den Handel bringt und nicht mehr, wie anfangs, dazu gezwungen ist, das Gas an Ort und Stelle aus Karbid und Wasser in geeigneten Entwicklern zu bilden. Das Dissousgas besteht bekanntlich aus einer Auflosung von Azetylen in Azeton, welcher das Gas gierig aufnimmt und bei 10—12 Atm. das 250—300 fache seines eigenen Volumens davon auflost Da die Loslichkeit des Azetylens durch Verunreinigungen stark beeintrachtigt wird, muß das Gas gut gereinigt und vorgetrocknet werden, ehe man es mittels eines Kompressors in Azeton eindruckt. Komprimiertes Azetylen ist bekanntlich explosiv, die komprimierte Losung in Azeton ist zwar noch bei 10 Atm. inexplosibel, bei hoheren Drucken aber doch unbestandig. Die Handhabung wird nun dadurch vollig sicher und gefahrlos gemacht, daß man die Losung durch eine porose Masse (z B. Kieselgur) aufsaugt. In den Dissousgasflaschen nimmt der porose Stoff etwa $^1/_4$ des Volumens ein, die Azetylenlösung nahezu $^2/_3$ (das Volumen des Azetons nimmt bei der Aufnahme des Azetylens um mehr wie 50 % zu)

Die Konstruktion der Azetylenentwickler, welche anfangs oft mangelhaft war und zu Explosionen führte ist wesentlich verbessert und mit Waschern, Gasbehalter und Reiniger ausgerüstet worden, man hat es auch gelernt mit diesem Gase umzugehen, so daß Explosionen jetzt nicht haufiger auftreten, wie bei der Verwendung von Leuchtgas.

Azetylen wird auch in großem Maßstabe zur Herstellung von Ruß verwendet, als Triebmittel wurde es ofters vorgeschlagen, doch sind die Resultate nicht ermutigend.

---

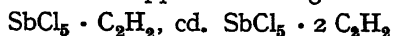
[1]) D. R. P. Anm. 68359 (Erfinder Dr. Erlwein).

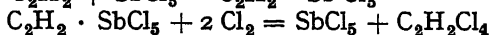
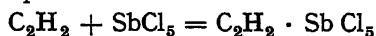
Die Karbidmengen, welche für Erzeugung von Azetylengas verwendet werden, sind recht bedeutend und dürften in Deutschland allein jährlich 50 000 Tonnen betragen.

Viel wichtiger noch als die Verwendung des Azetylens für Beleuchtungs- und Heizzwecke ist seine chemische Verarbeitung zu wertvollen Produkten geworden.

Die ersten derselben, welche sich eingebürgert haben, waren wohl die Chloradditionsprodukte welche schon kurz im II. Bande besprochen worden sind, unter diesen in erster Linie wohl Tetrachloräthan und das daraus gebildete, Trichloratylen, welches wohl das wichtigste dieser Gruppe von Chlorierungsprodukten geworden ist.

Azetylentetrachlorid ($C_2H_2Cl_4$) wurde wohl zuerst vom Konsortium für elektrochemische Industrie hergestellt[1]) indem es trockenes Chlor und Azetylen abwechselnd oder gleichzeitig in Antimonpentachlorid einleitete, wobei sich aber die Gase (zur Vermeidung von Explosionen) nicht mischen dürfen, es bilden sich Doppelverbindungen

$$SbCl_5 \cdot C_2H_2, \text{ cd. } SbCl_5 \cdot 2\, C_2H_2$$

welche durch Chlor glatt unter Bildung des Tetrachlorids und Rückbildung des Antimonpentachlorids nach

$$C_2H_2 + SbCl_5 = C_2H_2 \cdot Sb\,Cl_5$$
$$C_2H_2 \cdot SbCl_5 + 2\, Cl_2 = SbCl_5 + C_2H_2Cl_4$$

gespalten werden

Andere, meist ähnliche Verfahren wurden dann dem Salzbergwerk Neustaßfurt[2]), G Ornstein[3]), Griesheim-Elektron[4]), Lidholm[5]), Hofer und Mugdan[6]) u a. patentiert.

Ein wichtiger Vorzug, welchen Azetylentetrachlorid wie die anderen entsprechenden Derivate vor Benzin und anderen Extraktionsmitteln aufweist, ist der, unverbrennlich zu sein, sein hohes Lösungsvermögen für organische Stoffe, besonders für Fette, Harze, Öle, teerähnliche Stoffe begründet seine vielfache Verwendung, es dient hauptsächlich als Lösungsmittel für Lackbestandteile, insbesondere für Zelluloseazetat, besitzt aber seine Hauptbedeutung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Trichloräthylen. Während es nämlich gegen Säuren, auch gegen starke Salpetersäure recht beständig ist[7]) wird es von Alkalien leicht angegriffen und spaltet z B. schon beim Kochen mit Soda, Kalkschlamm usw leicht Chlorwasserstoff unter Bildung von Trichloräthylen ab

---

[1]) D R P 154 657 (1903).

[2]) D R P. 174 068 (1904) verwendet Schwefelchlorür mit Eisen od Eisenverbindungen

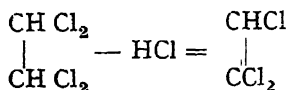
[3]) D R P 241 559 (1909) die Gase werden in Azetylentetrachlorid bei Gegenwart von Eisen geleitet

[4]) D R P 204 883 (1906) Verdünnung durch Sand zur Vermeidung von Explosionen

[5]) D. R P 201 705 (1905), 204 516 (1906) Herstellung durch Belichtung bei Gegenwart von indifferentem Gas

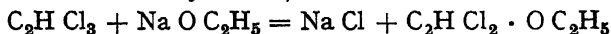
[6]) U S A Pat 985 528 (1910) Eisenchlorid als Katalysator

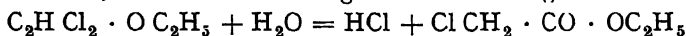
[7]) Es ist mit wasserfreier Salpetersäure in jedem Verhältnis mischbar und wird durch Wasserzusatz aus der Mischung ausgeschieden

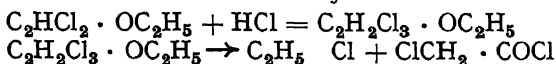
$$\begin{matrix} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH\,Cl_2 \end{matrix} - HCl = \begin{matrix} CHCl \\ | \\ CCl_2 \end{matrix}$$

Trichloratylen stellt das Konsortium fur elektrochemische Industrie durch mehrstundiges Kochen von Azetylentetrachlorid mit Kalkschlamm im Ruhrkessel [1]), oder auch durch Behandlung mit Kalkhydrat her, bei welcher man festes Chlorkalium als Nebenprodukt gewinnen kann [2]). Tompkins [3]) und Griesheim-Elektron [4]) stellen es durch Durchleiten von Tetrachlorathan durch heiße Rohre her, letztere in Gegenwart von Chloriden zweiwertiger Metalle.

Trichloratylen, meistens kurz „Tri" genannt, bildet heute einen sehr verbreiteten Benzinersatz Zum Unterschiede von Tetrachlorathan und Tetrachlorkohlenstoff greift es, auch bei Gegenwart von Wasser die gebrauchlichsten Metalle, Eisen, Kupfer, Blei, Zink und Zinn, selbst bei hoheren Temperatur nicht an Sein hohes Losevermogen fur Fette, Öle, Harze, teerige bituminöse Stoffe, Kautschuk, Schwefel, Phosphor, seine niedrige Verdampfungswarme, sein einheitlicher Siedepunkt, welches es bis zum Ende der Operation ohne Erhohung der Temperatur abdestillierbar machen, zeichnen es als eines der hervorragendsten Extraktionsmittel aus, das fur mannigfaltige Zwecke (z. B auch bei der Gewinnung von Olivenöl) benutzt wird, Seifen einverleibt wird usw.

Es bildet aber auch den Ausgangspunkt fur eine Reihe organischer Synthesen. Mit Ätznatron, oder Kalk und Alkohol am Ruckflußkuhler erhitzt, bildet es Dichlorvinylather [5]) ·

$$C_2H\,Cl_3 + Na\,O\,C_2H_5 = Na\,Cl + C_2H\,Cl_2 \cdot O\,C_2H_5$$

einen außerordentlich reaktionsfahigen Korper, welcher zu einer Reihe chemischer Umwandlungen technisch verwendet werden kann, er spaltet, mit Wasser erhitzt, Salzsaure ab und geht in Chloressigather uber [6])

$$C_2H\,Cl_2 \cdot O\,C_2H_5 + H_2O = HCl + Cl\,CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$$

addiert Chlorwasserstoff und liefert dabei ein Additionsprodukt, welches sich bei der Destillation in Chlorazetylchlorid und Chlorather umwandelt

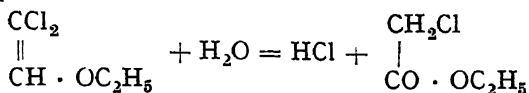
$$C_2HCl_2 \cdot OC_2H_5 + HCl = C_2H_2Cl_3 \cdot OC_2H_5$$
$$C_2H_2Cl_3 \cdot OC_2H_5 \rightarrow C_2H_5\;\;Cl + ClCH_2 \cdot COCl$$

(bei der Addition von Chlor an Stelle von Chlorwasserstoff und nachfolgender Aufspaltung entsteht in analoger Weise Dichlorazetylchlorid)

Beim Kochen von Trichlorathylen mit Natronlauge oder Kalk bei 150 Grad gewinnt man glykolsaures Salz [7]) in guter Ausbeute, interessant ist es, daß es Imbert und dem Konsortium [8]) gelungen ist, mittels

---

[1]) D R P 171 900 (1905)
[2]) D R P 208 854 (1907)
[3]) D. R P. 222 622 (1907)
[4]) D R P 263 457 (1912)
[5]) D. R. P. 194 884 (1906)
[6]) Imbert u Konsortium f elektrochem. Ind 222 194 (1909)
[7]) dieselben D R P 257 878 (1912)
[8]) dieselben D R P 209 268 216 940 (1907).

Dichlorvinylather, das sie durch Wasseranlagerung in Chloressigester uberfuhrten

$$\begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CH \cdot OC_2H_5 \end{array} + H_2O = HCl + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$$

durch Einwirkung auf Anilin und entsprechende Weiterbehandlung bis zum Indigo zu gelangen. Die große allgemeine Bedeutung dieser Reaktionen war darin zu erblicken, daß hierbei zum erstenmal ein Weg gefunden wurde, uber Kalziumkarbid bzw. Azetylen zu Produkten zu gelangen, zu deren Herstellung man bisher von der Essigsaure ausgehen mußte.

In viel großartigerer Weise gelang dies aber, seitdem es moglich wurde, Essigsaure, Alkohol und Azeton selbst aus Azetylen uber Azetaldehyd auf relativ einfache Art herzustellen

Die betreffenden Verfahren gehen letzten Endes auf eine Mitteilung von Kuscheroff aus dem Jahre 1884 zurück, in welcher schon hervorgehoben wurde, daß Azetylen unter intermediarer Bildung von Quecksilberderivaten in Aldehyd ubergefuhrt werden kann, auch Erdmann wies auf die Moglichkeit der Gewinnung von Alkohol und Essigsaure auf derartigem Wege hin, aber erst H. Wunderlich machte diesen Prozeß 1908 zum Gegenstand von Patentanmeldungen[1]) — welche er indes nicht bis zur Erteilung eines Patentes verfolgte! So blieb es Grünstein vorbehalten, ein erstes Patent[2]) auf diesen Gegenstand zu erhalten. Dieses wurde von Griesheim-Elektron erworben, welches das Verfahren technisch ausarbeitete.

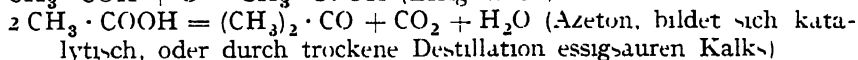
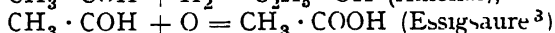
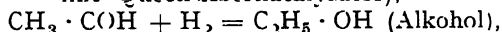
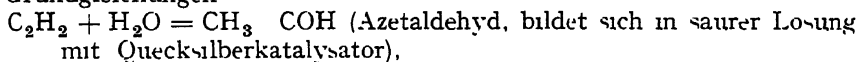
Fast gleichzeitig und unabhangig von ihnen wurde die Losung des Problems auch vom Konsortium (Dr. Alex Wacker-Ges, Elektrizitatswerk Lonza) und von den Farbwerken Hochst angebahnt.

Der Chemismus dieser, katalytisch beeinflußten Reaktionen wird durch die Grundgleichungen

$C_2H_2 + H_2O = CH_3 \cdot COH$ (Azetaldehyd, bildet sich in saurer Losung mit Quecksilberkatalysator),

$CH_3 \cdot COH + H_2 = C_2H_5 \cdot OH$ (Alkohol),

$CH_3 \cdot COH + O = CH_3 \cdot COOH$ (Essigsaure[3])

$2\,CH_3 \cdot COOH = (CH_3)_2 \cdot CO + CO_2 + H_2O$ (Azeton, bildet sich katalytisch, oder durch trockene Destillation essigsauren Kalks)

Nach Grunstein wird eine Losung von Quecksilberoxyd in starker Saure, vorzugsweise 45%iger Schwefelsaure unterhalb 50 Grad unter lebhaftem Ruhren mit Azetylen behandelt Es scheidet sich dabei ein Gemisch von Azetaldehyd mit Paraldehyd ab, welches abgehebert oder abdestilliert wird, die Abscheidung des Aldehyds kann durch Zusatz indifferenten Salzes befordert werden Das Quecksilberoxyd wird teilweise reduziert und bildet eine Emulsion, deren Regenerierung nicht immer leicht ist

Das Konsortium leitet hingegen Azetylen in verdunnte, hochstens

---

1) Deutsche Pat Anm W 27 177 und W 29 233 (1908)

2) D R P 250 356 (1910), 253 702, 253 703, 253 707, 253 708, 267 260, 270 049

3) Billiter durfte der erste gewesen sein, welcher Esssigaure bei der anodischen Oxydation gelosten Azetylens erhielt cf Billiter u Coehn, Wiener Akad Ber CXI Abt 2 a 1433 (1902) Z f Elektrochemie 1901 Nr 49.

6 %ige Schwefelsaure, bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein und destilliert das Azetylen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn man die gleichzeitig in geringer Menge durch Reduktion des Quecksilberoxyds gebildete Essigsaure einbezieht. Wie bei Grünstein wird das Quecksilber alz durch Reduktion zu Quecksilber unwirksam, es fließt zu Tropfen zusammen und wird durch anodische Oxydation regeneriert

Griesheim-Elektron und Grunstein[1]) oxydieren das standig gebildete Quecksilbermetall nach neueren Patenten gleichfalls elektrolytisch, wobei sie zur Verminderung der Verharzung stets uberschussiges Quecksilber an der Anode und einen Bleistab als Kathode verwenden [2]).

Die Reaktion läßt sich mit guter Ausbeute durchfuhren, aber ihre praktische Durchfuhrung ist nicht einfach und stoßt im einzelnen auf erhebliche Materialschwierigkeiten, welche allerdings heute als überwunden gelten konnen [3]).

Der Aldehyd bildet nur ein Zwischenprodukt, die eigentlichen Produkte sind die daraus herstellbaren Additionsverbindungen Alkohol und Essigsaure bzw das aus letzterer gewonnene Azeton. In geringem Umfange wird Aldehyd freilich auch zu Paraldehyd [4]) und Metaldehyd polymerisiert, welches die Lonza seit einigen Jahren im Großen herstellt und als Brennstoff in den Handel bringt. Es soll einen Ersatz für Hartspiritus bilden, vor welchem es manche Vorteile aufweist Es laßt sich zu Stucken pressen, die unveranderlich haltbar und geruchlos sind, sich leicht entzünden lassen und ohne Ruckstand zu hinterlassen mit einer Flamme verbrennen, welche derjenigen des Spiritus ahnlich ist.

Das Verharzen des Aldehyds das bei seiner Herstellung gefürchtet und durch zweckentsprechende Mittel nach Moglichkeit eingeschrankt wurde. wird neuerdings vom Konsortium zur Herstellung von Kunstharzen angestrebt und in einer Reihe von Patenten geschutzt Der Wacker-Konzern fabriziert danach Produkte, welche einen Ersatz für Natur-Schellack bilden sollen.

Die Reduktion des Azetaldehyds zu Alkohol wird durch Uberleiten seiner, mit Wasserstoff gemischten Dampfe über Wasserstoffubertrager, wie feinverteiltes Nickel, Kupferschwamm [5]) u dgl m und auch elektrolytisch durchgefuhrt. Auf Grund der Betriebsergebnisse der Fabrik in Visp (Schweiz) werden fur die Herstellung einer Tonne Alkohol rund 2 Tonnen Karbid und 500 cbm Wasserstoff verbraucht [6]). Nach Heß sind dazu 9000 Kilowattstunden und 1400 kg Koks aufzuwenden, nach andern Angaben 11 000 Kilowattstunden und 2500 kg Kohle (neben 4000 kg Kalkstein).

---

[1]) D R P 360 417, 360 418 Die Ruckgewinnung des Hg aus dem Schlamm haben auch die D R P. 332 202, 381 439, 373 368 Norw Pat 30 588 zum Gegenstand

[2]) Über die Anlagerung von Wasserdampf an Azetylen ohne Quecksilberkatalysator cf D R P 334 357, 350 493, 365 285

[3]) D R P 379 832, 381 720, 386 689, 393 645, 394 946, 395 053 Schw Pat 88 191

[4]) Badische Anilin D R P 350 048, 352 537 (bei 200—250° aus seinen Verbindungen durch Reduktion hergestelltes Kupfer)

[5]) Griesheim, D. R P. 328 342 elektrolytische Reduktion, hochstens 1% iger saurer Losung Pascal, Schw Pat 88 188.

[6]) Chem. Ztg 1920 S. 487.

In der Schweiz wurden 1921 2000 Tonnen Alkohol auf diesem Wege erzeugt, doch ist die Produktion mittlerweile zurückgegangen.

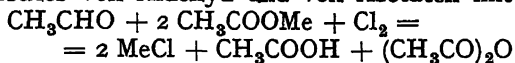
In Deutschland sind 5 Fabriken fur „Karbidsprit-Bereitung" in Betrieb: Burghausen, Knapsack, Leverkusen, Griesheim, Höchst. Burghausen stellt seit 1922 jährlich 10 000 Hektoliter her. In Kanada soll die Shawinigan Co. ca. 650 Tonnen jahrlich bereiten.

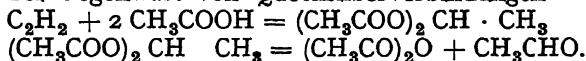
Die Oxydation des Aldehyds zu Essigsaure erfolgt durch Sauerstoff und wird dadurch beschleunigt, daß man von vornherein Essigsaure zusetzt [1]), oder Katalysatoren, wie Eisenoxydul, Vanadinpentoxyd, Uranoxyd, oder Manganverbindungen verwendet.

Die Oxydation kann auch auf elektrolytischem Wege erfolgen, wobei man 70 %ige Saure mit 80—85 % Strom- und Materialausbeute gewinnt [2]).

Die Canadian Electro Products Co. in Shawinigan-Falls hat während des Krieges die Herstellung von Essigsaure und Azeton in ungeheuren Mengen aufgenommen Die betreffende Anlage kam 1916 in Betrieb und die Erzeugung der Anlagen soll größer gewesen sein, als die aller Fabriken der Erde nach dem alten Verfahren [3]).

Die Wacker-Ges gewinnt Essigsaureanhydrid durch Behandlung eines Gemisches von Aldehyd und von Azetaten mit Chlor.

$$CH_3CHO + 2\,CH_3COOMe + Cl_2 =$$
$$= 2\,MeCl + CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$$

Griesheim erzeugt Aldehyd durch Einwirkung von Azetylen auf Essigsaure bei Gegenwart von Quecksilberverbindungen·

$$C_2H_2 + 2\,CH_3COOH = (CH_3COO)_2\,CH \cdot CH_3$$
$$(CH_3COO)_2\,CH \quad CH_3 = (CH_3CO)_2O + CH_3CHO.$$

Da die Hauptmenge des Azetons zum Gelatinieren der Nitrozellulose verwendet wird, sind alle diese Fabrikationsweisen durch den Weltkrieg sehr gefordert worden und ihr Fortbestehen beim Eintritt normaler Verhaltnisse wird nur in jenen Werken moglich sein, welche uber billige Kraft und vorteilhafte Arbeitsbedingungen verfugen In Amerika, wo die Fabriken wahrend des Krieges abgeschrieben werden konnten, ist der Fortbestand einer großen Produktion gesichert, aber auch in Europa durften die Verhaltnisse vielfach zugunsten der Erzeugung uber Azetylen sprechen, welche jedenfalls einen wichtigen Faktor in der modernen chemischen Großindustrie bildet.

An andern Produkten, welche aus Azetylen gewonnen werden, deren Zahl sich jahrlich vermehrt, sind z B Aldol [4]), Glyoxal [5]) und auch Oxalsaure [6]) besonders zu nennen Die Einzelheiten dieser Herstellungsarten fallen in das Gebiet der organischen Technologie

---

[1]) Griesheim u Grunstein, D R P 261 589

[2]) E A und J Behrens, D R P 223 208, Consortium, D R P 274 032 tc auch Askenasy, Leiser u Grunstein. Z f Elektrochem XV 846 Ferner Z f angew Chem 1917 III, 119

[3]) Z f angewandte Chemie 1918, III, 617

[4]) Consortium, D R P 349 915

[5]) Kindler, D R P 362 745

[6]) Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, D R P. 377 119 Einleiten von Azetylen in Hg-haltige Salpetersaure

VI. Kapitel

Die Oxydation des Luftstickstoffs in der Hochspannungsflamme.

Um die Jahrhundertwende gab es kaum ein Problem der Technologie, welches die Fachkreise so sehr in Atem hielt, als das Stickstoffproblem. Mehrere von ersten Fachmannern vorgenommene Schatzungen ließen befurchten, daß die, 1809 entdeckten, und von Jahr zu Jahr in steigendem Maße ausgebeuteten Salpeterlager Chiles der Erschopfung entgegengingen, und daß man bei weiterer Steigerung des Salpeterverbrauches im bisherigen Maße in rund 30 Jahren ans Ende der naturlichen Vorrate gelangt sein werde.

Dieser Warnungsruf fuhrte dazu, daß alle Krafte angespannt wurden, Wege zu finden, Stickstoffoxydationsprodukte auf wirtschaftliche Art durch Synthese herzustellen, um den fur Technik und Landwirtschaft einmal unentbehrlich gewordenen naturlichen Salpeter — sein Verbrauch betrug rund 2 Millionen Tonnen im Jahr! — durch künstlichen zu ersetzen. Wohl wies damals schon Ostwald darauf hin, daß es möglich sei, Salpetersaure durch Oxydation des Ammoniaks mittels Platin und Luftsauerstoff zu gewinnen, aber auch durch die Verwendung des Ammoniaks welches man als Nebenprodukt bei der Verarbeitung gasformiger Produkte aus Steinkohle erhielt — anderer stand ja damals nicht zur Verfugung — zehrte man an dem in der Natur vorhandenen, durch das organische Leben fruherer Epochen angehauften Vorrat an gebundenem Stickstoff. Auch diese Quellen fur Ammoniak waren beschrankt und konnten als einzige Beschaffungsart gebundenen Stickstoffs nicht ergiebig genug bleiben.

So griff man denn auf die Beobachtung zuruck, welche Cavendish und Priestley bereits 1781 gemacht hatten und versuchte Stickoxyd, das sich beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Luft bildet zur industriellen Salpetersauregewinnung auszubeuten [1]) Der Gedanke, diesen Prozeß fabriksgemaß durchzufuhren war durchaus nicht neu [2]), er war — wie man zu seiner Uberraschung erfuhr — schon im Jahre 1859 in Erwagung gezogen und zum Gegenstand des Britischen Patentes 1045 gemacht worden und dies sonderbarerweise von einer Frau!, von Mme Lefèbvre, welche hiermit ihrer Zeit um 40 Jahre vorangeschritten war [3])

Jetzt aber war dieses Problem endlich reif geworden und es ist fur unsere Zeit charakteristisch, daß seine Lösung kaum funf Jahre nachdem es ernstlich aufgestellt worden war (etwa zehn Jahre nach der Ausfuhrung erster Tastversuche), schon auf industriellem Wege gelang

---

[1]) Vgl Neuburger, Z f angew Chem 1905 v 1844

[2]) Auch das Auftreten von Salpetersaure hatte schon Cavendish beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch eine mit feuchter Luft gefullte Glasrohre festgestellt Phil Trans 1785, 372, 1788, 473

[3]) 1886 wurde ein Patent von Prim entnommen

Weitere Aufschlüsse von Salpeterfeldern in Chile ergaben zwar, daß eine Erschöpfung der Lager durchaus noch nicht in nächster Zeit zu befürchten ist [1]), daß man vielmehr auf 100—300 Jahre hinaus mit natürlichem Salpeter versorgt sein dürfte, mittlerweile ist aber die neue Salpeter-Industrie erstarkt und groß geworden und sie bleibt als ein wesentlicher Wirtschafts-Faktor bestehen. Viel hat zu ihrem Aufschwung auch der Weltkrieg beigetragen, welcher alle Länder (insbesondere aber Deutschland, das von der Salpeterzufuhr abgesperrt blieb), zwang ihre Salpetersäureproduktion in ungeheurem Maße zu steigern.

Die technische Salpetersäuresynthese erfolgte auf zwei ganz verschiedenen Wegen; beide auf dem Umweg über die niederen Oxyde des Stickstoffs, welche allein bei hohen Temperaturen beständig sind

1. Durch Stickstoffoxydbildung im Lichtbogen, oder in der Hochspannungsflamme und Überführen des verdünnten Gases in Salpetersäure.

2. Durch katalytische Oxydation des Ammoniaks durch Luftsauerstoff, eine Methode, welche auf die Anregung Ostwalds von Brauer und vielen andern weiter ausgearbeitet worden ist und bei welcher sowohl Ammoniak aus Gaswassern, wie solcher, der nach dem Haber-Prozeß, oder aus Kalkstickstoff bereitet wird, als Ausgangsmaterial dienen kann.

Wir haben im folgenden nur die erste dieser beiden Methoden eingehender zu besprechen, während von der zweiten nur soweit Betriebsresultate mitzuteilen sind, als erforderlich sein wird, um das Verhältnis der Wirtschaftlichkeit beider Methoden zu beleuchten.

Wir haben im Folgenden nur die erste dieser beiden Methoden eingehender zu besprechen, sie hat in den letzten Jahrzehnten außerordentlich große Bedeutung erlangt, nicht weniger denn 600 000 H P wurden in ihren Dienst gestellt und wenn sich auch im letzten Jahrzehnt die zweite Methode als wirtschaftlicher erweist und die erstere stufenweise zurückdrängt, wird diese doch noch immer in großem Umfange angewendet. Es ist anzunehmen, daß sie bei günstigen örtlichen Verhältnissen auch weiterhin lebensfähig bleiben wird, selbst wenn die Möglichkeiten, sie noch rationeller zu gestalten als es bisher gelang, keine technishe Lösung finden sollten

A.

1. Bildungsweise von Stickoxyd bei elektrischen Entladungen.

Über die Art der Bildung standen sich anfangs zwei Meinungen gegenüber, die einen sahen sie als einen rein thermischen Vorgang an — eine Ansicht, welche zuerst wohl vom Altmeister Berthelot, dann ausführlicher von Muthmann und Hofer vertreten wurde und für deren Richtigkeit der Umstand zu sprechen schien, daß die Stickoxydbildung sich nach Bunsen auch durch Explosion von Knallgas-Luftgemischen, also ohne Zuhilfenahme elektrischer Kräfte durch bloße Wärmewirkung herbeiführen läßt — die andern glaubten, daß sie auf eine spezifische elektrische Wirkung zurückzuführen sei, eine Auffassung, welche besonders von v. Lepel verfochten wurde. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die thermische

[1]) Die chilenische Regierung vertrat konsequent den Standpunkt, daß die Ausbeutung ihrer Salpeterlager noch Material auf 300 Jahre hinaus liefern würde

Bildung wohl die vorherrschende (und bei den meisten technischen Prozessen wohl die allein ausschlaggebende) sein dürfte, daß aber fraglos bei besonderer Arbeitsweise auch andere Wirkungen wohl durch Jonenstoß auftreten, deren Erforschung und Ausbildung in der Zukunft möglicherweise noch technische Vorteile bieten kann.

Berthelot[1]) hat schon im Jahre 1877 dargetan, daß die Stickoxydbildung bei elektrischen Entladungen ausschließlich in der Funkenbahn selber vor sich geht, als eine Folge der dort herrschenden hohen Temperatur.

Crookes[2]), dem das Verdienst gebührt, als erster auf die Bedeutung synthetischer Nitratherstellung in der Hochspannungsflamme klar hingewiesen zu haben, glaubte in der flammenförmigen Entladung hochgespannter Transformatorströme, bei welchen er die Bildung nitroser Produkte beobachtete, einen Verbrennungsvorgang zu sehen, welcher sich nur deshalb nicht durch die ganze Atmosphäre fortpflanze, weil die Verbrennungswärme zu klein ist. Die kalorischen Untersuchungen ergaben aber, daß die Bildung von Stickoxyd dessen Bildungswärme 21 575 cal. beträgt, eine endotherme Reaktion vorstellt, welche eben als solche durch hohe Temperaturen befördert wird, ohne Wärmezufuhr aber nicht von selbst weiterschreiten kann.

Als Rayleigh und Ramsay wenig später[3]) die Hochspannungsflamme benützten, um aus einer mit Sauerstoff angereicherten Luftmenge (Mengenverhältnis $N_2 : 2O_2$) den Stickstoff zu entfernen, und die Edelgase isolieren zu können, stellten sie auch Ausbeuteversuche an und ermittelten dieselben schon zu 49 kg HNO_3 pro Kilowattstunde.

Die ersten technischen Versuche wurden in Amerika ausgeführt, wo sich die Atmospheric Products Co. mit einem Kapital von nicht weniger als einer Million Dollar bildete, um die Patente Bradleys und Lovejoys, welche durch die Publikation Ramsays und Rayleighs angeregt worden waren in größerem Maßstabe zu erproben.

Der Apparat Bradleys und Lovejoys in welchem eine große Anzahl kleiner Lichtbogen unter Zuhilfenahme mechanischer Abreißvorrichtungen gebildet wurde ist von Haber[4]) näher beschrieben worden. Bei seiner Ausführung gingen die Erfinder von einem richtigen Grundgedanken aus; doch war die gewählte Lösung keine glückliche. Allerdings waren damals die Bedingungen der Bildung und Zerstörung des Stickoxydes kaum bekannt, sie wurden erst durch Untersuchungen klargelegt, welche zu einer Zeit ausgeführt wurden, als die von der Atmospheric Products Co. 1902 errichtete Versuchsanlage bereits wieder stillgelegt worden war (1904). Die Angaben über die Ausbeuten, welche man dort erhalten hat, gehen ziemlich weit auseinander. Bradley und Lovejoy wollen eine Ausbeute von 88 gr HNO_3 pro Kilowattstunde bei Gasen mit 2,5—3 % NO erreicht haben bzw. 34 gr HNO_3 bei einem Gehalt von fast 75 % NO. Der Apparat, der 10 Kilowatt aufnahm und 1,5 m Höhe, bei 1,25 m Durchmesser besaß, verarbeitete bloß 19,5 cbm Luft in der Stunde. Die Platinelektroden wurden schneller abgenutzt und dies verteuerte die Erzeugung so sehr, daß

---

1) Ann chim phys (5) XII 449

2) Chem Trans LXV 301 (1892)

3) Phil Trans CLXXXVI 187 (1895) Journ Chem Soc LXXI, 181 (1897).

4) Z. f Elektrochem. IX 381 (1903)

man sie als aussichtslos schon 1904 aufgab. Für einen ersten Versuch waren diese Resultate nicht schlecht, als Grundlage fur einen industriellen Betrieb blieben sie unzureichend. Amerika, das mit diesen Versuchen den anderen Staaten vorangegangen war, hielt sich weiterhin von dem Wettbewerb auf diesem Gebiete fern, in Deutschland wurden jetzt die Untersuchungen ausgeführt, welche die Bedingungen zu erforschen suchten, unter welchen Stickoxyd gebildet und zersetzt wird und in Norwegen und Österreich schuf man die ersten Betriebsstatten fur die fabriksgemaße Bereitung.

Muthmann und Hofer[1]) waren wohl die ersten, welche die Gleichgewichtslage der Stickoxyd-Reaktion: $N_2 + O_2 \leftrightarrows 2NO$ zu ermitteln suchten, die sie als eine rein thermische ansprachen und deren Gleichgewichtskonstante, welche nach dem Massenwirkungsgesetz die Form annimmt:

$$K = \frac{C^2_{NO}}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$$

eine Funktion der Temperatur sein muß, da der Umsatz unter Wärmetönung u. zw. unter Warmebindung vor sich geht. Aus der Warmetönung läßt sich nach der vant Hoffschen Formel:

$$\frac{d\ln k}{dT} = -\frac{Q}{R.T_2} \text{ welche integriert in } \ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R}\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}$$

ubergeht, die Gleichgewichtskonstante für alle Temperaturen berechnen, wenn man sie nur bei einer Temperatur genau ermittelt hat und wenn die Warmetonung Q bekannt ist und konstant bleibt (bez. wenn das Gesetz ihrer Veranderung mit der Temperatur bekannt ist).

Die Resultate, welche Muthmann und Hofer erhielten, waren zwar nicht ganz einwandfrei, trotzdem gebührt ihnen das Verdienst als erste hier methodisch vorgegangen zu sein.

Einwandfreie Resultate erhielten erst Nernst und Jellinek[2]) in einer auf Abb 139 skizzierten Anordnung Nernsts in welcher Luft durch ein Platiniridium-Rohr von 14 cm Lange und 1 cm Durchmesser geleitet wurde, das durch einen elektrischen Strom hoch erhitzt werden konnte. Der Raum, in welchem die Versuchtemperatur hergestellt wird, ist groß genug, daß

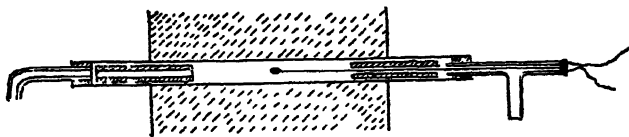



Abb. 139.

sich das Gas bei langsamer Stromungsgeschwindigkeit in demselben ins Gleichgewicht setzen kann, eng genug, daß man gleichmaßige Temperaturverteilung annehmen kann (die Temperatur wurde mittels Thermoelement gemessen und die Art der Erhitzung schließt andere als thermische Wirkungen aus). Bei schnelleren Gasstromen wurde zwar das Gleichgewicht nicht erreicht, doch konnte es durch Feststellung der quantitativen Verschiebungen der Zusammensetzung, welche die Veranderung der Stromungsgeschwindigkeit

[1]) Konigl Gesellsch d Wissenschaften Gottingen 1904, Heft 4
Z f anorgan Chem 45, 126, 49, 213, 229 (1906)
[2]) Z f. anorgan Chem 1905 126, 1906 49, 213, 229

nach sich zog errechnet werden Um aber zu erreichen, daß das einmal hergestellte, dem Gleichgewicht bei der Versuchstemperatur entsprechende Mengenverhaltnis im Gas erhalten bleibe, wird — und das bildet die besondere Eigenart des N e r n s t schen Apparates — das Gas aus dem Heizrohr durch eine daran gesetzte enge Quarzkapillare gesaugt Da die Ausstromungsoffnung ein sehr geringes Lumen hat, kommt das abgesaugte Gas äußerst rasch von der Temperatur des Heizrohrs auf diejenige des Kapillarrohres. Durch Anderung der meßbaren Geschwindigkeit mit welcher man das Gas durch den Apparat durchschickt, wird auch das Temperaturgefalle in bekannter Weise geandert und man hat eine Probe in der Hand, welche es gestattet, festzustellen, ob das Gleichgewicht im Iridiumrohr tatsachlich erreicht worden war oder nicht (bzw. die Lage des Gleichgewichtes zu berechnen gestattet)

Dieser apparative Kunstgriff, die jahe Abkuhlung eines Gases, dadurch herbeizufuhren, daß man es aus einem relativ weiten Rohr in raschem Strome durch ein relativ sehr enges Rohr leitet, hat sich nicht nur bei den wissenschaftlichen Untersuchungen, deren Ergebnisse grundlegend geblieben sind bewahrt, er ist neuerdings auch, und mit Erfolg, von der N i t r u m - A.-G aufgegriffen und technisch verwertet worden, wie im folgenden noch naher dargelegt werden wird.

Zur Feststellung der Gleichgewichtslage sowohl, wie fur die Erzielung guter Ausbeuten im Betrieb ist es aber wesentlich, eine rasche Abkuhlung des erhitzten Gases herbeifuhren zu konnen, denn die v a n t H o f f sche Formel laßt voraussehen, daß die Gleichgewichtskonstante sich, wie das bei endothermen Reaktionen die Regel ist, mit steigender Temperatur in dem Sinne verschiebt, daß die Bildung, des unter Warmeaufnahme entstehenden Produktes begunstigt wird, hier also die Bildung des Stickoxydes; denn das Vorzeichnen des Bruches wird bei negativem Q positiv, also steigt mit zunehmender Temperatur die Gleichgewichtskonzentration des NO zugleich steigt aber ganz allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur und zwar in uberraschend schnellem Maße Im Gleichgewichtszustande ist die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes der Zerfallsgeschwindigkeit gerade gleich (sonst konnte das Mengenverhaltnis nicht unverandert bleiben, und es wurde kein Gleichgewicht eintreten) Beim Abkuhlen wird das Gleichgewicht zerstort bzw. verschoben, die Zerfallsgeschwindigkeit des NO ubersteigt die Bildungsgeschwindigkeit. Nur eine rasche Abkuhlung, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten ganz erheblich verringert, kann den Zerfall so langsam werden lassen, daß man annehmen kann, das Mengenverhaltnis der aus dem Apparate gewonnenen Gase entsprache demjenigen, welches im Heizraum vorhanden gewesen ist In der Tat ist bei Zimmertemperatur und auch noch bei viel hoherer Temperatur die Zerfallsgeschwindigkeit des NO so gering, daß reines NO vollkommen bestandig ist, ohne in N und O zu zerfallen

Einen Nachteil der N e r n s t schen Apparatur bildet der Umstand, daß sie eine Ausdehnung der Messungen nur bis an die Grenze des Temperaturgebietes gestattet, in welchem die geheizten Metallrohre noch fest und hinreichend gasundurchlassig bleiben Um dieses Gebiet moglichst weit auszudehnen, ersetzte N e r n s t die zuerst benutzten Platinkapillaren spater durch

Kapillaren aus schwerer schmelzbarem Iridium und konnte mit Hilfe derselben Temperaturen von 1920 Grad erreichen. Um auch hohere Temperaturen zur Untersuchung heranzuziehen, bediente sich N e r n s t der bereits von B u n s e n angewandten Methode der Verbrennung durch Explosion im Knallgasgemisch.

Aus den bisherigen Darlegungen laßt sich der Schluß ziehen, daß man bei verschiedenen Stromungsgeschwindigkeiten im N e r n s t schen Apparate Gasgemische von verschiedener Zusammensetzung erhalten dürfte. Bei zu großer Stromungsgeschwindigkeit wird das Gleichgewicht im Heizrohr nicht erreicht, man erhalt zu niedrige NO-Konzentrationen, bei zu geringen Stromungsgeschwindigkeiten kuhlt sich das Gas in der Kappilare zu langsam ab, es findet in derselben noch ein NO-Zerfall statt, die gefundenen NO-Konzentrationen sind wieder geringer, als dem Gleichgewicht bei der Versuchstemperatur entsprache Bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten wird man ein Maximum der NO-Konzentration erhalten und dieses entspricht mit großer Annaherung der wirklichen Gleichgewichtskonzentration. Durch vergleichende Messungen wird man in die Lage gesetzt, die Geschwindigkeit der Stickoxydbildung und des Stickoxydzerfalls zu bestimmen, ihre Kenntnis, sowie die Berechnung der Warmetönung Q durch Einsetzen der gefundenen Gleichgewichtskonstante in die v a n t H o f f sche Formel gibt ein Mittel an die Hand, die Zuverlassigkeit der Versuchsresultate zu überprufen. Diese Kontrolle ergab nun auf Grund der von Nernst und Jellinek bei 2195 Grad abs (1922 Grad Celsius) und 2023 Grad abs. gefundenen Konzentrationen, deren Maximum nach

Versuchstemperatur	Reziproke Stromungsgeschwindigkeit (Minuten pro 1 Liter durchgesandter Luft)	ccm NO im Liter	
	10	ca. 3,0	
2033	23	6,0	Maximum
	5,2	ca. 4,8	
	12	9,6	
	24	8,7	
2195	26	8,0	Maximum
	5,6	8,5	im Mittel
	9	9,8	9 7
	14	7,3	

0,07 bzw 064 % NO erreichten, die Relation

$$\log\sqrt{K} = -\frac{4726}{T} + 0{,}544$$

aus der sich die Warmetonung der Reaktion zu 22 800 G-Kalorien berechnet, wahrend auf kalorimetrischen Wege 21 900 [1]), 21 500 [2]), 21 600 [3]) gefunden worden war Die gute Ubereinstimmung beweist, daß die von N e r n s t und J e l l i n e k ermittelten Konzentrationen wirklich den Gleichgewichtskonzentrationen angenahert entsprechen.

---

1) Thomson, J, Prakt Chem (2) XXI 461 (1880)
2) id Thermochem Untersuchungen II 187
3) Berthelot, Ann chim phys. (5) XX 258 (1880)

Auf anderem Wege ermittelten sie noch das Gleichgewicht bei 1811 Grad abs., sie fanden dabei die NO-Konzentration 0,37% und aus diesen Zahlen berechneten sie mit Hilfe der Van't Hoffschen Gleichung folgende Tabelle der NO-Gleichgewichts-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen:

absolute Temperatur	$10^3 \cdot \sqrt{K}$	NO Vol. %
1500	2,48	0,10
1600	3,92	0,16
1700	4,88	0,23
1800	8,51	0,34
1900	11,5	0,46
2000	15,3	0,61
2100	19,9	0,79
2200	24,9	0,99
2300	31,2	1,23
2400	38,0	1,50
2500	54,5	1,79
2600	59,6	2,09
2700	62,5	2,44
2800	72,0	2,82
2900	82,4	3,18
3000	93,0	3,57
3200	117,0	4,39

fur noch höhere Temperaturen wurden folgende Werte extrapoliert

3500	5,8
4000	8
4400	10
4500	10,5
5000	13
5500	15
7000	20
9150	25

Erst bei Temperaturen, welche für uns noch unerreichbar sind wurde die Konzentration des Stickoxyds im Gasgemisch das Maß von 10% uberschreiten.

Aus Jellineks Messungen geht weiter hervor, wie schnell die Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds mit der Temperaturerhohung zunimmt, die Geschwindigkeitskonstante dieser Zersetzung berechnet sich nämlich zu

absolute Temperatur	Geschwindigkeitskonstante	Zahl der Versuche
962	39,82	2
1201	619	5
1252	1057	3
1355	3850	2
1525	46730	6
1620	191750	2

Die Zeit I, welche erforderlich ist um die Halfte des Stickoxyds, das der Gleichgewichtskonzentration entspricht, zu bilden, bzw. die Zeit II,

welche erforderlich ist, um die Halfte reinen Stickoxyds zu zerlegen, berechnet sich

absolute Temperatur	Erforderliche Zeit in Minuten I.	II.
900		$7,33 \cdot 10^{3}$ (3,1 Tage)
1100		$5,80 \cdot 10^{2}$ (9,66 Stunden)
1300		$4,43 \cdot 10^{1}$ (3/4 Stunden)
1500	1,81 10^{3} (1,26 Tage)	3,30 3,3 Minuten
1700	5,90 10^{1} (59 Minuten)	$2,47 \cdot 10^{-1}$ Minuten
1900	2,08 Minuten	$1,74 \cdot 10^{-2}$,,
2100	$8,43 \cdot 10^{-2}$,,	$1,21 \cdot 10^{-3}$,,
2300	3,75 10^{-3} ,,	$8,40 \cdot 10^{-5}$,,
2500	1,77 10^{-4} ,,	$5,76 \cdot 10^{-6}$,,
2700	$8,75 \cdot 10^{-6}$,,	$3,02 \cdot 10^{-7}$,,
2900	$5,75 \cdot 10^{-7}$,,	$3,35 \cdot 10^{-8}$,,
3100	$3,10 \cdot 10^{-8}$,,	2,95 10^{-9} ,,

Bei einer Temperatursteigerung von 2000 Grad wird die Geschwindigkeit $2 \cdot 10^{11}$ mal beschleunigt, bei einer Temperatursteigerung um 200 Grad, mehr wie verzehnfacht Um eine weitgehende Ruckzersetzung des NO zu verhindern, muß man das Gas rasch, wenigstens bis auf ca. 1700 Grad C abkühlen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß Haber auf anderem Wege [1]) die Gleichgewichtskonstante

$$\log \sqrt{K} = -\frac{4730}{T} + 0,573$$

berechnet hat. Die ausgezeichnete Ubereinstimmung dieses Wertes mit dem von Nernst ermittelten

$$\log \sqrt{K} = -\frac{4726}{T} + 0,544$$

erhoht noch das Vertrauen, welches man in die Zuverlassigkeit der Resultate setzen kann [2]).

Diese Untersuchungen geben uns alle Zahlen an die Hand, welche erforderlich sind, um zu berechnen, welche Resultate bei der thermischen Bildungsweise des Stickoxyds uberhaupt erreichbar sind und zu beurteilen, wie weit die, im Einzelfalle, wirklich erzielten Resultate hinter dem Moglichen zuruckbleiben. Wurde man die Ruckzersetzung des NO wahrend der Abkuhlung ausschließen konnen, so mußte man bei einer Lichtbogentemperatur von 3000 abs ein Gas mit 3,57 % NO erhalten, bei 4000 gar ein Gas, das 8 % NO enthalt. Obgleich nun die im Hochspannungslichtbogen hergestellten Temperaturen zwischen diesen Grenzen liegen und sich sogar der oberen nahern durften, gewinnt man statt eines etwa 5—6 %igen Gases nur ein 2—3 %iges, die Ausbeuteverluste durch Zersetzung schon gebildeten Produktes scheinen also noch ziemlich erhebliche zu sein

Der Warmeaufwand ist bei der thermischen Stickoxydbildung ein doppelter, es muß zunachst das gesamte Gas auf die Temperatur des Licht-

[1]) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen 1905

[2]) Neuerdings fanden Briner, Boner und Rothen (Helv. chim. Acta IX, 634) etwas hohere Werte

bogens gebracht, dann aber auch die Warmemenge (W_2) zugefuhrt werden, welche bei der Bildung des Stickoxyds aus Stickstoff und Sauerstoff verbraucht wird. Von diesen zwei Warmemengen ist diejenige, welche fur die Erhitzung des Gases verbraucht wird (W_1) bei weitem die großere, sie laßt sich fur das Gramm-Molekul eines einfachen Gases (zu welchen die hier in Betracht kommenden Gase N_2, O_2 und NO unbedenklich zu zahlen sind), welches von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T_1 gebracht werden soll, nach der Formel

$$W_1 = 6{,}5\,(T_1 - T_0) + 0{,}0006\,(T_1 - T_0)\,(T_1 + T_0)$$

berechnen Hierzu ist die Warmemenge zu addieren, welche zur Bildung von x % Mol NO zugefuhrt werden muß, und welche

$$W_2 = \frac{x}{100}\ 21\,600 \text{ g-Kalorien}$$

betragt Fuhrt man die Rechnung unter Zugrundelegung der Annahme aus, daß die Anfangstemperatur des Gases $T_0 = 500$ betragt so findet man·

Arbeitstemperatur	x % NO	Warmeverbrauch pro Mol des Gasgemisches	Warmeverbrauch pro Mol NO
2000	0,61	12 836	2 104 262
2500	1,79	17 751	935 810
3000	3,57	22 975	643 557
3600	6,2	29 820	480 968
4500	10,5	40 970	390 190

und ferner

Arbeitstemperatur	Warmeaufwand pro 1 kg HNO_3 (in Kilogramm-Kalorien)	Fur 1 kg HNO_3 werden Kilowattstunden verbraucht	Pro Kilowattstunde werden Gramme HNO_3 erzeugt	Pro Kilowattjahr werden kg HNO_3 erzeugt
3000	10 215	11,85	84 g	736 kg
3200	9 224	10,7	93,5 „	819 „
3600	7 634	8,85	113 „	990 „
4500	6 195	7,19	139 „	1218 „

Wie wir im folgenden sehen werden erzielt man in den besten Öfen heute eine Ausbeute von etwa 600 kg HNO_3 pro Kilowattjahr, dies wurde etwa einer 80 %igen Ausbeute bei einer Arbeitstemperatur von 3000 Grad absolut entsprechen, da die Temperatur in Wirklichkeit aber mindestens 3600 erreichen durfte, stellen die Ausbeuten nur etwa 60 % des theoretisch Erreichbaren vor

Da die Stickstoffbildung ohne Volumveranderung vor sich geht, ist eine Verbesserung der Arbeitsbedingungen durch Druckerhohung oder Druckverminderung bei der t h e r m i s c h e n Bildungsweise nicht zu gewartigen, hingegen lassen die Gleichgewichtsbedingungen voraussehen, daß die hochsten Gleichgewichtskonzentrationen bei vergleichbaren Arbeitsbedingungen dann zu erreichen sein werden, wenn man aquimolekulare Sauerstoff-Stickstoff-Gemische der Behandlung unterwirft Nun enthalt die Luft rund 78 Vol -% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff, die Bildung des Stickoxyds wurde demnach durch Beimengung von 57 Vol -% Sauerstoff zur Luft am meisten

begünstigt werden und dies kommt darin zum Ausdruck, daß man bei Sauerstoff-Zusatz zur Luft unter sonst gleichbleibenden Arbeitsbedingungen ein Gasprodukt erhält, welches reicher an Stickoxyd ist.

Während sich bei 4500 Grad abs. eine Stickoxydkonzentration von 10,5 % für den Gleichgewichtszustand berechnet, mußte sie in einem Gasgemisch, welches aus gleichen Volum-Teilen Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt ist 13,38 % erreichen, sie wäre also rund um 27 % größer. Da man das Gasprodukt nach Absorption des Stickoxyds wieder durch die Öfen leiten kann, den beigemengten Sauerstoff also mit der Zeit zum größeren Teil aufbrauchen kann, sind die zuzufügenden Sauerstoffmengen nicht zu groß und so zieht auch die Praxis von dieser Verbesserung der Arbeitsbedingungen Nutzen und unterwirft oft die Luft erst nach einer künstlichen Anreicherung durch Sauerstoff der Behandlung im Ofen.

Die bisher besprochenen Untersuchungen hatten lediglich die thermische Bildung und Zersetzung von Stickoxyd zum Gegenstande. Ob nun in der Hochspannungsflamme lediglich thermische Wirkungen auftreten, steht dahin. Da Lepel polare Unterschiede bei der Stickstoffoxydation im Gleichstromlichtbogen feststellte[1]); da Warburg und Leithauser[2]) zeigen konnten, daß sich auch durch stille elektrische Entladung Stickoxyd aus Luft bilden läßt, ist dies sehr unwahrscheinlich geworden. In recht überzeugender Weise gelangten Haber und König[2]) zu demselben Schluß, als sie mit einem gekühlten Lichtbogen, welcher bei dem verminderten Druck von 100 mm Quecksilbersäule das gekühlte Gefäß ausfüllte, so hohe Stickoxydkonzentrationen (10—14 %) erhielten, daß die Deutung ihrer Resultate auf rein thermischem Wege (der Lichtbogen hatte wohl nur 2000 Grad), nicht möglich erschien. Sie nehmen vielmehr an, daß der Elektronenstoß als primäre Bildungsursache des Stickoxyds anzusehen sei, und daß dem thermischen Zustande der Luftflamme ein nicht thermischer Zustand im Lichtbogen selbst vorangehe, in welchem die Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten nicht der Maxwell-Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitsformel zu entsprechen braucht. Im Lichtbogen werden dann die Verhältnisse durch die hohe Temperatur gestört. Ihre experimellen Ergebnisse sprechen dafür, daß die erreichbaren Ausbeuten besser sein können, als sich auf rein thermischer Grundlage berechnen läßt, und sie ziehen daraus die praktische Folgerung, daß es in Zukunft vielleicht durch Anwendung „kalter" Lichtbogen, wie sie sie verwendeten, möglich werden könnte, die technische Stickoxydbereitung wesentlich zu verbessern und ökonomischer zu gestalten.

Wenn es nun auch nicht ausgeschlossen ist, daß man die Kilowattausbeuten und die erhaltenen Stickoxydkonzentrationen auf diesem Wege steigern könnte, ist zu bedenken, daß die Arbeit unter Minderdruck bei einem Prozeß, bei welchem so bedeutende Gasmengen stündlich verarbeitet werden müssen, technisch mit großen Nachteilen verbunden wäre und daß die Bedingungen, die Haber und Koenig wählten, es kaum zulassen würden, große Energiemengen auf kleinem Raume zur Wirkung zu bringen, ein Moment, das beim Fabriksbetrieb in erster Linie angestrebt wird. Diese

---

[1]) Ber. XXXVI 1251 (1903) XXXVII 712 (1904) Ann. d. Physik XX 743 (1906) XXIII, 209 (1907).

[2]) Z. f. Elektrochemie XIII 725 (1907), XIV, 689 (1908) D. R. P. 210 166.

zwei Grunde haben eine technische Verwertung der bedeutungsvollen Vorschläge H a b e r s und K o e n i g s bisher vereitelt.

Bedenkt man aber, daß nahezu 97 % der zugeführten Warmeenergie dazu dient, das Gasgemisch auf die Reaktionstemperatur zu bringen, wahrend nur 3 % davon zur Herbeiführung des chemischen Umsatzes zuzufuhren ist, so wird es klar, daß sich die Ökonomie des Prozesses ganz bedeutend steigern ließe, wenn man Mittel besaße, dem behandelten Gase, die zugeführte Warme in einer, den Prozeß fördernden Weise wieder zu entziehen. Erschwert wird diese Aufgabe durch das große Volumen des rasch zu bewegenden Gases und dadurch, daß die rasche Abkühlung des Ofengases, welche herbeigeführt werden soll, um die Ruckzersetzung von Stickoxyd einzuschranken, einen vollkommeren Warmeaustausch kaum zulaßt. Obgleich man ziemlich allgemein das in den Ofen einströmende Gas im Gegenstrom mit Hilfe des abziehenden Gases vorzuwarmen sucht, gelingt es kaum die Temperatur der einströmenden Luft um mehr wie 180—400 Grad zu erhöhen, wahrend die Ofengase mit 1500—1800 Grad abziehen, ein Teil ihres Warmeinhaltes wird dazu verwendet, Dampf zu bilden usf., doch ist die Ausnutzung ihres Wärmeinhaltes fur den angestrebten Prozeß noch eine sehr unvollstandige.

2. Einfluß des Elektrodenmaterials, der Stromgattung und der Entladungsform.

Wenngleich die Reaktion vor allem im Gasraum vor sich geht, ist doch die Natur des Elektrodenmaterials nicht ohne jeden Einfluß auf das erzielte Resultat. Schon Mc. D o u g a l l und H o w l e s, welche wohl die ersten waren, die durch Lord R a y l e i g h s Versuche angeregt, die Stickstoffbildung in etwas großeren Dimensionen durchführten, beobachteten, daß man mit Kohlenelektroden ganz wesentlich schlechtere Resultate erzielt, als mit Platinelektroden. Offenbar ruhrt dies davon her, daß die Kohle sich mit Sauerstoff verbindet und daß das entstehende Kohlenoxyd die beabsichtigte Reaktion stort[1]).

Bei geringen Elektrodenabstanden erhielt B r o d e[2]) mit Elektroden aus N e r n s t - Stiften etwas geringere Ausbeute, wie bei der Verwendung von Platiniridium-Elektroden. Er fuhrte diesen Unterschied wohl mit Recht auf die Verschiedenheit des Warmeleitungsvermogens dieser Materiale zuruck Die Elektrodenenden waren zwar heißgluhend aber doch kalter als die heißesten Flammenteile An ihnen konnte eine langsame, Stickoxyd zerstorende, Abkühlung um so leichter erfolgen, als sich die heißen Flachen an einer Elektrode, die aus einem Material mit geringem Wärmeleitungsvermogen und mit hoherem elektrischen Widerstand besteht uber großere Gebiete ausdehnen, wie an gut wärmeableitenden glatten Metallelektroden, welche bessere Elektrizitatsleiter sind und nicht so stark durch J o u l e sche Warme erhitzt werden

Nach R o s s i[3]) sollen die Oxyde mancher Metalle bzw. die Oxyde der Eisen-, Mangan-, Zinn-, Kupfer-Gruppe katalytische, die Zerlegung des Stickoxyds beim Verlassen des Ofens befordernde Gifte sein. $^1/_{1000}$ Prozent Fe_2O_3

---

[1]) Gleichwohl hat die N o r s k - H y d r o nach dem D R P 321 772 die Verwendung von Graphit-Elektroden — allerdings ohne Erfolg — nochmals versucht

[2]) Die Oxydation des Stickstoffes, Halle 1905

[3]) D R P. 321 287

soll schon wirksam sein. Er empfiehlt deshalb die Verwendung von Silizium als Elektrodenmetall oder von Legierungen des Siliziums (etwa mit Aluminium.)

Sowohl Dougall und Howles, wie Bradley und Lovejoy verwandten Platin, oder Platiniridium-Elektroden. Die ersteren fanden, daß die Elektroden fast gar nicht abgenützt wurden, im Apparate der letzteren scheinen aber merkliche Platinverluste aufgetreten zu sein. Platin, besonders aber Iridium zerstauben bekanntlich relativ leicht und sind deshalb und wegen ihres hohen Preises fur derartige technische Apparate kaum zu verwenden, es ist aber auch gar nicht erforderlich, Metalle von besonders hohem Schmelzpunkt fur die Herstellung der Elektroden zu verwenden, wenn man nur dafur sorgt, daß die Elektroden durch Luft- oder Wasserkühlung sicher auf niedere Temperatur gehalten werden und so verwendet man denn auch

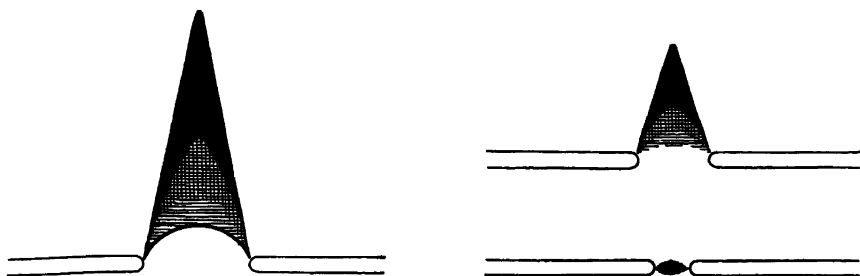



Abb. 140

in den technischen Betrieben vorzugsweise gekuhlte Eletroden aus Eisen oder Kupfer. Flussige Elektroden schlägt Spiel[1]) vor

Daß die Wahl der Stromgattung auch nicht ohne jeden Einfluß bleiben durfte ist nach dem fruher Gesagten schon wahrscheinlich geworden. Polare Einflusse konnen nur bei Anwendung von Gleichstrom auftreten Wechselstrom, der nach dem gegenwartigen Stande der Elektrotechnik allein für Großbetrieb in Frage kommt, durfte noch den Vorteil aufweisen, daß sich das Gas bei jeder halben Periode rasch abkuhlt und es scheint auch aus Versuchen von Kowalski und Moscicki hervorzugehen, daß man bei steigender Periodenzahl bessere Ausbeuten erhalt [2]).

Von großem Einfluß auf die erzielten Ausbeuten ist aber die Form und Große der Flamme Vor der Glimm- oder Buschelentladung und der Funkenentladung, welche auch versuchsweise fur die Stickoxydsynthese verwendet wurden ohne sich durchsetzen zu konnen, weil sie sich nur in kleinen Einheiten ausfuhren ließen, unterscheidet sich die Flamme durch geringere Spannung und viel großere Stromstarke Wahrend die Glimm- und Buschelentladungen bei einer Steigerung der Spannung kontinuierlich ineinander ubergehen, ist die Umwandlung einer Funkenentladung in eine Flamme durch einen plötzlichen Spannungsabfall und starke Erhohung der Stromstarke charakterisiert. Eine Zunahme der Stromstärke ist in der Flamme mit einer Abnahme

---

[1]) D R P 317 502.

[2]) Société internat des Electriciens, 1 Serie, Tome III, Nr. 26.

des scheinbaren Widerstandes, also mit einer Abnahme der Spannung verknupft und der Lichtbogen fuhrt demgemaß bei einer Temperatursteigerung, welche ein gewisses Maß uberschreitet notgedrungen zum Kurzschluß, wenn nicht geeignete Mittel dagegen angewendet werden

An einer ruhig zwischen zwei horizontalen Elektroden brennenden Flamme kann man wie Muthmann und Hofer und spater Brode des näheren dargetan haben drei Zonen unterscheiden:

1. Einen hellen blauen Teil I (Abb 140), welcher die hochste Temperatur besitzt (in den Abbildungen gestrichelt dargestellt), und in welchem der Elektrizitatsausgleich stattfindet (letzteres geht daraus hervor, daß sich die Stromstarke und Spannung nur dann andert, wenn sich die Form und Lange dieses Teiles der Flamme andert und zwar steigt die Stromstarke cet par bei Verkurzung dieses Teiles und vice versa)

2 Einen blaulich-grunen Teil II, welcher in den Abbildungen durch Schraffierung kenntlich gemacht ist und

3 einen fahlgelben Teil III, welcher schwarz dargestellt ist.

Abb 141

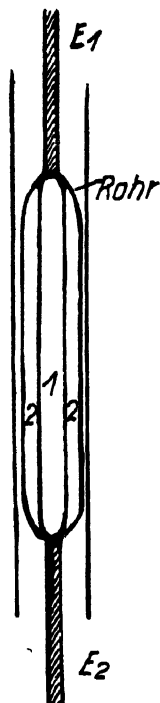
Durch den Auftrieb der heißen Gase sind die Zonen aufwarts gerichtet, wenn man dem nicht durch außere Mittel (z B. Einblasen der Luft von oben) entgegenwirkt Bei sehr großen Flammen bildet sich auch unterhalb der Flamme ein Saum von III aus (s. Abb. 140).

Brode hat dargetan, daß in Zone I gebildetes Stickoxyd in der Zone III zum Teile zerfallt und daß dieser Zerfall dadurch verringert werden kann, daß man die Zone III kuhlt.

Bei vertikaler Anordnung der Elektroden ubereinander und Herstellung eines Lichtbogens in einem Quarzrohr beobachteten Grau und Ruß[1]) die Zone I und II gleichfalls sehr deutlich, wahrend die Zone III nicht mit Sicherheit als solche erkannt werden konnte und sie wiesen nach, daß ein Teil des in der Zone I gebildeten Stickoxyds in die Zone II zerfallt Aus dem Innern der Flamme konnte man mittels einer gekuhlten Kapillare 45 %iges am Rande der inneren Zone 44 %iges, 2 mm außerhalb der Flammenbogen nur mehr 32 %iges NO abgezogen werden

Wahrend Brode bei großerem Elektrodenabstand geringere Ausbeute erzielt und dies damit erklarte, daß der Umfang der Zonen II und III gleichzeitig zunahm, stellten Grau und Ruß im Gegenteil fest, daß die Ausbeute bei steigendem Elektrodenabstand, aber vertikaler Anordnung, welche eine Zone III anscheinend nicht aufweist, eine bessere wurde (Abb 143)

Dieses Resultat ist uberraschend. Man ware geneigt anzunehmen, daß die Ergebnisse bessere werden sollten, wenn die Luft nur ganz kurze Zeit mit dem Lichtbogen in Berührung bleibt und daß sie sinken wurden, wenn die Luft langer dem Lichtbogen entlang aufwarts streicht und mit demselben

---

[1]) Wiener Akademie Sitzungsber Kl II a Dezember 1906. Z f Elektrochemie 1907, 345, 573

dabei in standiger Beruhrung bleibt. Denn die Aufgabe des Lichtbogens soll darin bestehen, das Gasgemisch rasch auf die Lichtbogentemperatur zu bringen, in welchem sich das chemische Gleichgewicht sehr schnell einstellt. Ist aber die dem Gleichgewichte entsprechende Stickoxydmenge einmal schon gebildet, so bleibt die weitere Erhitzung ohne Nutzen, das Produkt soll also dann die heiße Zone moglichst rasch verlassen, um neuen Luftteilen den Zutritt zu ermoglichen Man mochte also von vornherein eher erwarten, daß die Verhaltnisse fur den chemischen Umsatz dann am günstigsten liegen wurden, wenn man das Gas quer zur Flamme fuhren wurde. Aber abgesehen

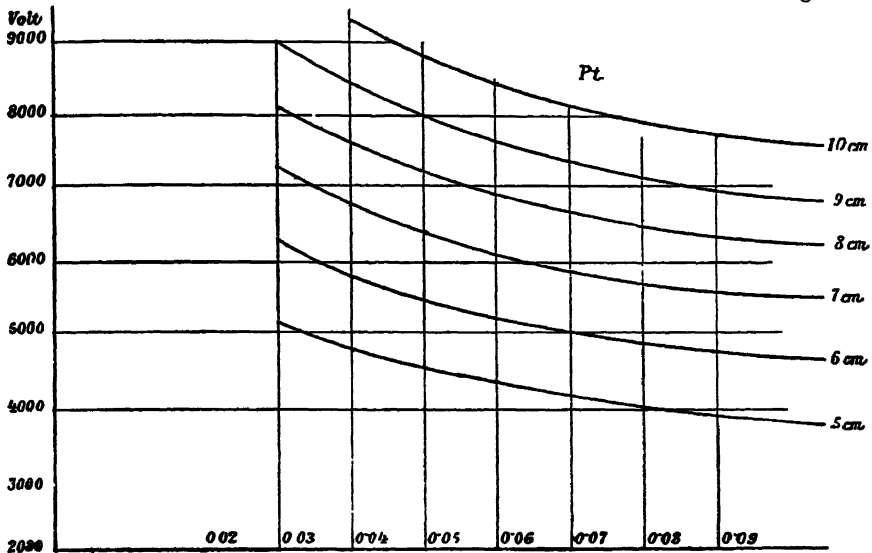



Abb 142.

davon, daß eine solche Gasfuhrung nicht gelingt, weil sie den Bogen instabil macht und dazu fuhrt, daß er schnell abreißt, scheint sie nicht die gunstige Wirkung zu besitzen, welche man von ihr erwartet Die Verhaltnisse liegen hier nicht durchsichtig und ihre Aufklarung erscheint wunschenswert, offenbar spielen Wirbelbildungen im Gase, uber welche wir gar nicht orientiert sind, eine große Rolle, indem sie etwa bewirken, daß standig neue Gasteile aus der dem Lichtbogen anliegenden Schicht in die Reaktionszone gelangen, jedenfalls scheint das schnelle Abreißen und Bilden neuer Bogen nicht die Rolle zu spielen, welche man ihm von vornherein zuschrieb, insbesondere nicht eine bessere Abschreckung zu bewirken, als dies beim ruhig brennenden Bogen der Fall ist und auch nicht dadurch besonders ausgezeichnet zu sein, daß standig neue Gasmengen erhitzt werden. Die Versuche von Grau und Ruß die mit Lichtbogen von wenigen Zentimetern Lange ausgefuhrt wurden, wurden noch keine genugende Grundlage fur eine so weitgehende Schlußweise bilden, aber mittlerweile sind die Resultate an Luftbogen von 5—7 cm Lange bestatigt worden.

Die Abhangigkeit von der Stromstarke machte sich bei den Versuchen von Grau und Ruß dahin geltend, daß die Stickoxydkonzentration bis

zu 0,1 Amp. deutlich anstieg, daß sie aber bei weiterer Erhohung der Stromstarke nur ganz langsam weiter zunahm (Abb 144) Bei Stromstarken uber 1,0 Amp. verschwand die Erscheinung der rotbraun umranderten Flamme und dies scheint dafur zu sprechen, daß die Mehrzufuhr an Energie nicht zur weiteren Erhohung der Flammentemperatur dient, sondern als strahlende Energie fur die Stickoxydbildung verloren geht.

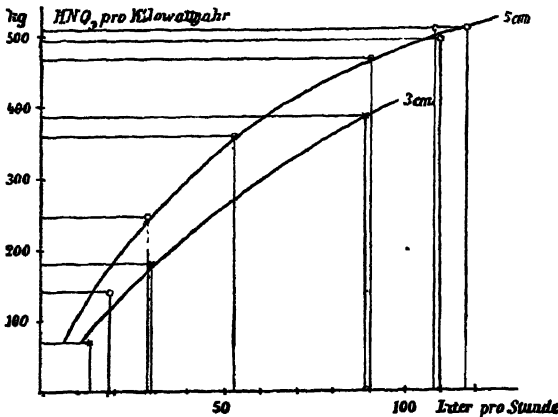



Abb. 143.
Ausbeute-Ergebnisse bei Lichtbogen von 3 und 5 cm Lange und steigender Luftgeschwindigkeit.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht hervor, daß die Bildung der Zonen II und III nach Moglichkeit eingeschrankt werden soll, um den Ruckzerfall des Stickoxyds zu erschweren. Gunstig wirkt, wie B r o d e experimentell dartat, die Einfuhrung kalter Korper (wasserdurchflossener Kuhlrohre) in diese Zonen.

Technisch suchte man diesen Bedingungen zunächst dadurch Genuge zu tun, daß man den Lichtbogen vorzugsweise mit Wechselstrom (oder Drehstrom) erzeugte und durch verschiedene Mittel dafür sorgte, daß er in standiger Bewegung blieb, bzw. daß er fortlaufend abgerissen wurde, um sich neu zu bilden. Die Abschreckung im Ofen selbst mittels gekühlter Metallrohre, mittels Einspritzen von kalter Flussigkeit od dgl. m, hat sich in einigermaßen großeren Einheiten nicht nur als nicht wirksam genug erwiesen, sondern sie verursachte beim Arbeiten mit Hochspannung solche apparative Schwierigkeiten, insbesondere hinsichtlich der Isolation der Kuhlrohre, daß sie nur dort zur Ausfuhrung gelangt ist, wo eine solche Kuhlung noch außerhalb des eigentlichen Reaktionraumes durchfuhrbar ist Eine Abschreckung so großer Gasmengen in wenigen Tausendstel Sekunden,

Abb 144.

welche das Gas zumindest aus dem gefährlichen Temperaturgebiete bringen, also ihre Temperatur um etwa 1000 Grad erniedrigen soll, gelingt am leichtesten noch (außer durch selbsttätige Bewegung des Bogens, welche bewirken soll, daß fortlaufend neue Gaspartien mit den heißesten Flammenteilen in Berührung treten) durch rasche Vermengung mit überschüssiger Luft, doch weist dieses Mittel freilich den Nachteil auf, daß die Gase dabei verdünnt werden, und daß die nachfolgende Absorption des Stickoxyds dadurch wesentlich erschwert wird und perzentuell mit größeren Verlusten vor sich geht.

Abb 145.

Zur Stabilisierung des Bogens bedarf man auf alle Fälle eines ziemlich großen Beruhigungswiderstandes (wie er bekanntlich auch bei Bogenlampen erforderlich ist) am geeignetsten ist hierzu der induktive Widerstand von Drosselspulen, weil diese am wenigsten Energie verbrauchen. Allerdings bewirken sie eine ziemlich erhebliche Phasenverschiebung, welche wie wir S. 19 und S. 137 ff. gesehen haben, darin zum Ausdruck kommt, daß die Stromerzeuger für die gleiche Leistung größer gebaut werden müssen, weil nur ein Teil der Energie im Ofen zur Wirkung kommt. Im vorliegenden Falle handelt es sich nicht blos darum, daß das Strommaximum nicht mit dem Spannungsmaximum zusammenfallt, diesem vielmehr nacheilt, sondern infolge des periodischen Abreißens und der periodischen Neubildung des Bogens auch um eine Deformation der Strom- und Spannungskurven Je größer die Phasenverschiebung ist, um so ruhiger brennt der Bogen, um so geringer ist aber auch der elektrische Leistungsfaktor des Ofens, dieser schwankt je nach dem Ofensystem zwischen 0,4 und 0,7. Er ist also viel ungünstiger als in anderen elektrischen Öfen z. B. den Karbidöfen (s S 137 ff) und nur in einem Falle (lange stabile Lichtbogen) gelingt es den Leistungsfaktor auf ca. 0,94—0,96 zu erhöhen

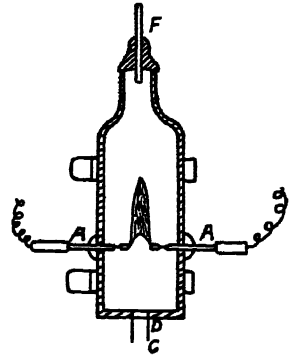
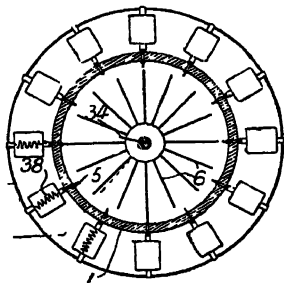



Abb 146.

Die Synthese der Salpetersäure bzw der Nitrate erfolgt heute ausnahmslos auf dem Umwege über die niederen Oxyde des Stickstoffs.

In Gegensatz hierzu suchten R u ß und E h r l i c h[1]) das Stickstoffpentoxyd, also das Anhydrid der Salpetersäure mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen herzustellen, sie fanden, daß man zu einer weitgehenden Stickstoffoxydation in Form von N_2O_5 gelangt, wenn man die Entladungen auf ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch bis zum nahezu vollständigen Aufbrauch intermediär gebildeten Ozons andauern laßt

Daß es möglich ist mit Hilfe derselben Entladungsformen den Prozeß so verschiedenartig ablaufen zu lassen, daß einmal wesentlich Ozon, das anderemal Stickoxyde, ein drittesmal aber hohe Konzentrationen an Stickstoff-

[1]) Wiener Akad. Ber Mathemat Naturw Kl Abt CXX, 703 (1911) CXXIII, 1257 (1914), D.R.P 266 345 (1912)

dentoxyd erzielt werden können, findet seine Erklarung darin, daß die als Entladung gleichzeitig Stickoxyd und Ozon, und zwar sehr viel mehr Ozon als Stickoxyd bildet, und daß beide Stoffe chemisch miteinander unter Bildung von Pentoxyd reagieren Hierdurch wird das Gleichgewicht fur NO gestort, es bildet sich nach und wird wieder — da Ozon uberschussig bleibt — zu Pentoxyd oxydiert. Wird aber das Pentoxyd nach Aufbrauch des Ozons noch weiter der Einwirkung der Entladung ausgesetzt, so zerfallt es bis auf jenen geringfugigen Betrag, der durch die jeweilig gebildete Ozonmenge geschutzt wird.

Abb 147

Bei gunstigen Arbeitsbedingungen wurden in Luft 90 bis 100, in einem halftigen Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch etwa 250 Milligramm Pentoxyd im Liter erhalten. Zur Ausfuhrung der Versuche diente ein Siemensrohr mit 140 ccm Inhalt, 4 mm Elektrodenabstand, Wasser diente als außere Belegflussigkeit und zur Kuhlung, es wurde mit 50 Perioden und 15 000 Volt

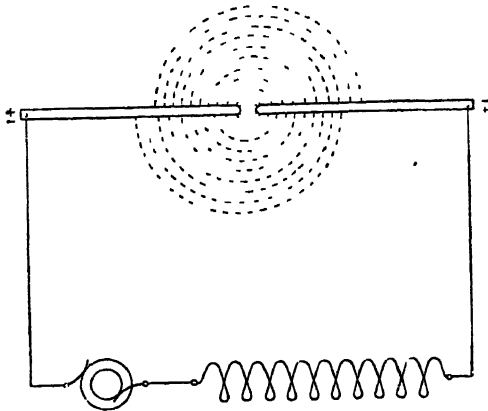
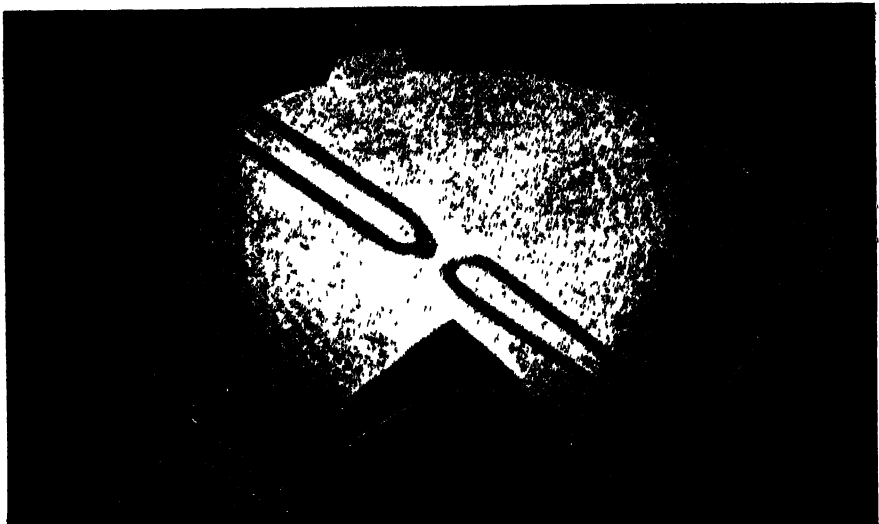



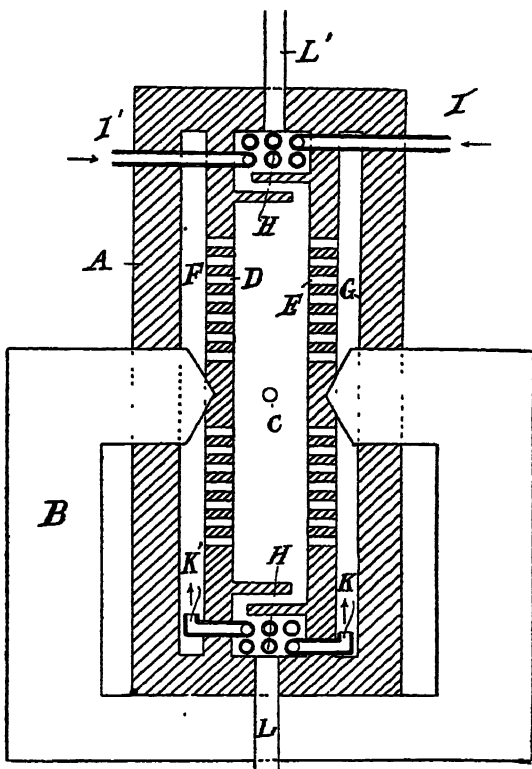
Abb 148.

und einem Gasstrom von 4 ccm in der Minute gearbeitet. Bei dieser Stromungsgeschwindigkeit erhielt man etwa 200 Milligramm N_2O_5 im austretenden Gase

Bei erhohter Strömungsgeschwindigkeit enthielt das Gas uberschussiges Ozon neben N_2O_5, z B. bei 14 ccm Strom in der Minute 175 Milligramm Ozon neben 50 Milligramm Pentoxyd.

Diese Versuche sind sehr bemerkenswert, die Gewinnung relativ so konzentrierter Stickstoffpentoxyd-Gemische aus denen sich sehr leicht konzentrierte Salpetersaure herstellen ließe, ware hochbedeutsam, wenn es gelange, die Reaktion in Einheiten durchzufuhren, in welchen man großere Energiemengen zur Wirkung bringen kann Leider ist dies bei Anwendung dunkler elektrischer Entladung nicht moglich und so konnte dieses Verfahren aus denselben Grunden bisher keine Anwendung finden, wie das S 217 f. erwähnte Verfahren von H a b e r und K o n i g.

Abb. 149.

Da die elektrischen Glimmentladungen, die dunkle Entladung und die Funkenentladung fur die Stickoxyderzeugung im großen keine Anwendung gefunden haben, ist im folgenden nur die Erzeugung mittels elektrischer Flammenbogen naher zu beschreiben, diese findet entweder mittels stabiler Lichtbogen statt, oder mittels solcher, welche durch Luftbewegung oder durch magnetische oder magnetelektrische Krafte in standig bewegter Form vor sich gehen Die beiden letzteren Methoden sind vor der erstgenannten zur Ausfuhrung gekommen. Die Beschreibung sucht, soweit es die ubersichtliche Darstellung zulaßt, der zeitlichen Entwicklung zu folgen, in welcher die einzelnen Verfahren entstanden

B. Konstruktion der praktisch verwendeten Öfen.

1. Die ersten Versuche.

Anfangs scheint man von der Ansicht ausgegangen zu sein, daß es gunstig ware, den Lichtbogen auszudehnen, auch M u t h m a n n und H o f e r vermuteten ja, daß die Bildung des Stickoxyds vorzugsweise in der Zone III vor sich gehe (s. S. 220) und etwas ahnliches scheint auch den ersten Konstruk-

teuren vorgeschwebt zu haben; denn anders ware es wohl schwer zu verstehen, daß man von der so gelaufigen Anordnung der Bogenlampe, zwei vertikal übereinander angeordnete Elektroden zu verwenden, abgegangen sei, um zuerst

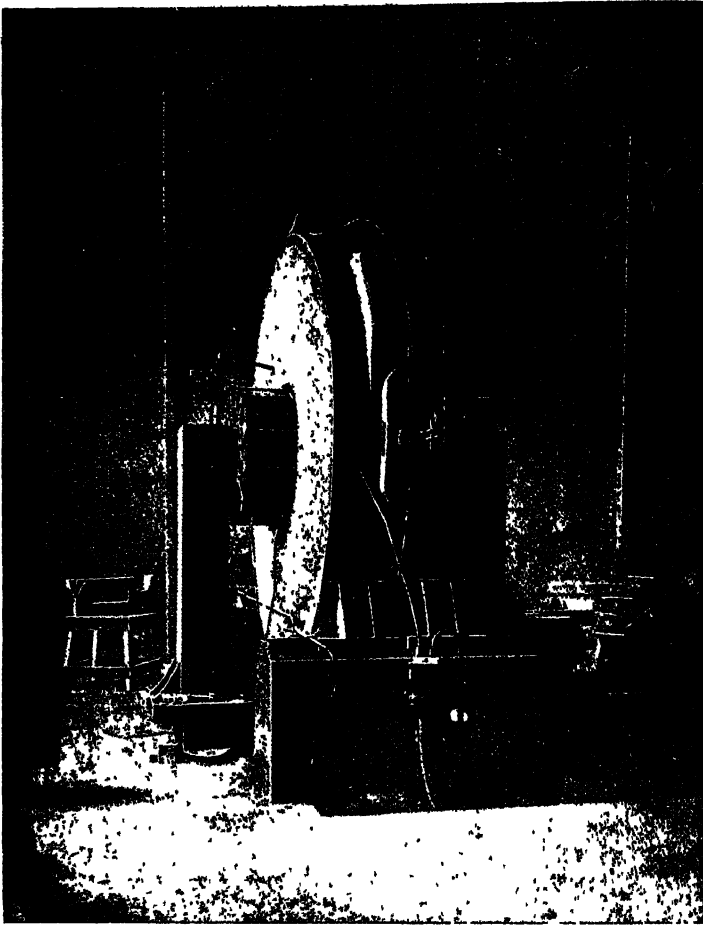



Abb. 150.

horizontal angeordnete Elektroden zu verwenden, wie es z B Mac. D o u g a l l und H o w l e s[1]) taten, (Abb 145), denn solche Lichtbogen sind weniger stabil und reißen, wenn man die Luft vertikal an ihnen aufwarts streichen laßt leichter ab Die Parallelschaltung mehrerer solcher Lichtbogen die von derselben Stromquelle gespeist wurden gelang nur schwer unter Zwischenschaltung von Induktionsspulen usw.

[1]) Brit Pat 4643 (1899) Schweiz Pat 20 092.

Die Flamme wurde mittels einer Spannung von 7000 Volt zwischen Platinelektroden hergestellt und brannte dann bei etwa 1000 Volt mit ca. 0,15 Amp. Bei geringerer Stromstarke riß der Bogen immer wieder ab, bei hoheren Stromstärken sank die Ausbeute. Aus dem unverhaltnismaßig groß gehaltenen Gefaß wurde das Gas mit einer Geschwindigkeit von 10 Liter pro Minute abgesaugt Im Maximum wurde 33,6 g HNO_3 bei Behandlung von Luft, 65 g bei Behandlung des Rayleighschen Gasgemisches (s. S. 210, 216)

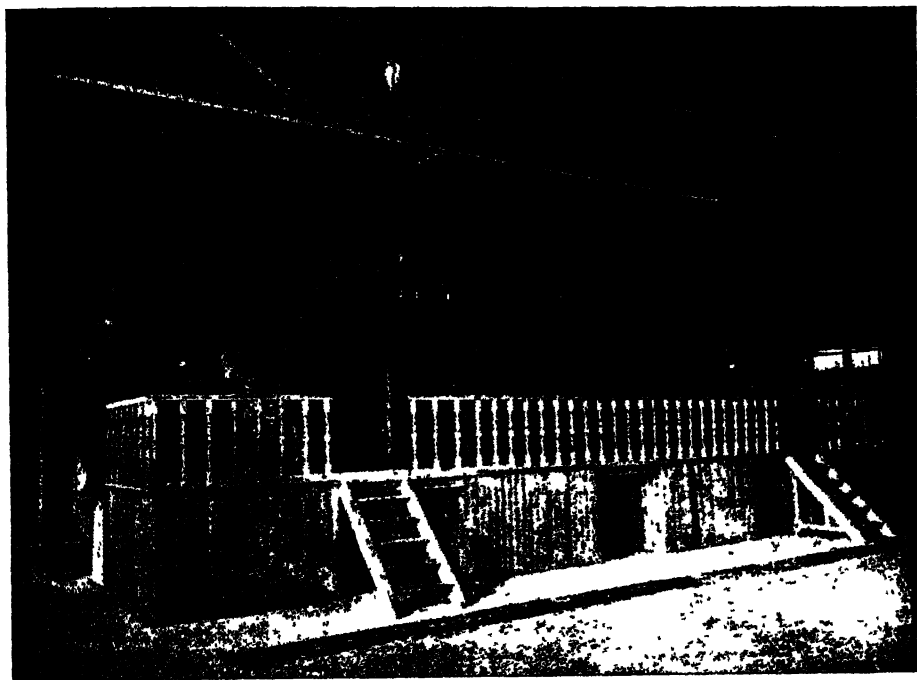



Abb. 151.

erhalten Mit Elektroden aus Kalziumoxyd konnte man keine hinreichend stabile Flamme herstellen, mit Kohlenelektroden erhielt man außerst schlechte Ausbeuten. Zu einer regelmaßigen Erzeugung scheint man es nicht gebracht zu haben

Nicht viel weiter kamen Bradley und Lovejoy bzw die Atmospheric Products Co [1]) mit ihrer schon S. 210 kurz erwahnten Konstruktion, in welcher sie in einem 1,54 m hohen stehenden Eisenzylinder von 1,23 m Durchmesser 23 um eine Vertikalachse rotierende Stahlkranze mit je 6 Spitzenelektroden (6) (Abb 146) an 23 entsprechende mit 6 Spitzen ausgerüstete Gegenelektroden (5) vorbeikreisen ließen (auf der Zeichnung sind je 12 Elektroden gezeichnet) und damit 414 000 Funkenbogen in der Minute mittels Gleichstrom von

[1]) U S A Pat 709 867 709 868, schweiz Pat. 24 298 Brit Pat 8230 (1901)

10 000 Volt erzeugten, welche zu einer Länge von 100—150 mm gezogen wurden, ehe sie abrissen. Die gleichnamigen Elektroden waren alle parallel geschaltet, vor jeder lag eine Induktionsspule (38) als Beruhigungswiderstand und zur Verhütung von Kurzschlüssen. Die Stromstärke im Funken zählte nach Milliampères. Durch diesen Apparat wurden 11½ (später 19,5) cbm Luft in der Stunde geleitet, die beim Austritt einen Gehalt von etwa 2,5 % NO aufwies. Erhalten wurden günstigstenfalls 85—88 g HNO_3 pro Kilowattstunde eine allerdings nicht geringe Ausbeute.

Der komplizierte kostspielige Apparat, der noch mit Platinelektroden ausgerüstet war, hatte für seine Größe aber viel zu geringe Kapazität und Leistung und konnte schon aus diesen Gründen für den Großbetrieb keine geeignete Konstruktion vorstellen.

2. Öfen mit ständig abgerissenem und neu gebildeten Bögen.

a) Mit magnetisch verblasenen Bögen.

α) Ofen Birkeland und Eyde.

Das Problem, große Energiemengen in einer Hochspannungsflamme zur Wirkung zu bringen, lösten zuerst Birkeland und S. Eyde durch die Ausbildung[1]) der von Plücker schon 1861 festgestellten Tatsache, daß sich ein, im Gleichstrommagnetfeld, brennender Lichtbogen zu einer halbkreisförmigen Scheibe ausbreiten läßt. Die Bogen schreiten auf der negativen Elektrode rascher vorwärts, als auf der positiven, die halbkreisförmige Scheibe erscheint daher nach der negativen Elektrode verschoben. Bei Gleichstromlichtbogen und Wechselstrommagnetfeld oder umgekehrt erhält man eine kreisförmige Scheibe, da sich die abwechselnd oben und unten auftretenden Lichtbogen dem Auge zu einer vollen Fläche zu vereinen scheinen. Abb. 147 u. 148 S. 224. Bei 30 Kilowatt lassen sich Lichtscheiben bis zu 1 m Durchmesser herstellen. Das Magnetfeld bläst den kurzen, zwischen den, einander nahe gegenüberstehenden Elektroden, gebildeten Lichtbogen so rasch aus, daß man sehr große Energiemengen zur Wirkung bringen kann, ohne daß sich Kurzschlüsse herstellen können. Sobald ein Bogen abgerissen wird, wird die Luftstrecke zwischen den Elektrodenspitzen wieder durchschlagen, es bildet sich ein neuer Bogen, der sofort wieder magnetisch verblasen wird. Je stärker das Magnetfeld ist, desto schneller wird der Bogen ausgeblasen und dieses Spiel läßt sich hundert-, ja tausendmal in der Sekunde wiederholen.

Ihre Versuche begannen Birkenland und Eyde im Jahre 1903, in Ankerlökken bei Christiana mit einem Ofen von 3 Kilowatt, dann einem solchen von 300 Kilowatt. 1905 wurden die ersten 500 Kilowatt-Öfen in Notodden aufgestellt und fabriksgemäß betrieben, zur Anwendung gelangte hier Dreiphasenstrom von 50 Perioden und 500 Volt Spannung. Später wurden 1000, endlich 4000 Kilowattöfen gebaut und in Betrieb gehalten. Der Durchmesser der Flammenscheibe, welche in den Öfen Birkelands und Eydes bei 300 Kilowatt etwa 1 m, bei 500 Kilowatt etwa 1,5 m beträgt, steigt bei 1000 Kilowatt auf 2 m, bei 4000 Kilowatt auf 3 m. Die Aufgabe,

---

1) D. R. P. 179 882. U. S. A. Pat. 772 862, 775 123, 906 682, 1 001 018.

sehr große Energiemengen auf kleinem Raume zur Wirkung zu bringen, erscheint somit in glänzender Weise gelöst und dies hat dem B i r k e l a n d - E y d e - Ofen die ausgedehnte Anwendung gesichert, welche er gefunden hat.

Der Ofen, dessen erste fabrikmäßig ausgeführte Form durch die schematischen Figuren 147, 149 und die photographischen Abbildungen 150, 151 verdeutlicht wird, hat dosenförmige Gestalt. Ein trommelförmiger, ausgemauerter Innenraum, in welchen von den Schmalseiten der Peripherie her wassergekühlte Kupferelektroden ragen, bildet den Reaktionsraum, in welchem die Flammenscheibe mittels der senkrecht auf die Ofenebene wirkenden Kraftlinien eines außerhalb angeordneten Elektrodenmagneten hergestellt wird. Das Gehäuse ist außen mit (geerdetem) Eisenblech bekleidet.

Abb 152

Ursprünglich wurden Kanäle zum Einleiten der Luft in der Ausmauerung des Ofens ausgespart, welche zum Schutz gegen jede Gasdurchlässigkeit das Material usw. von einer Kapsel aus Eisen umgeben wurde Bald ging man aber dazu über[1]), diese Metallmantel in einiger Entfernung von der Mauerung anzubringen und den eigentlichen, schmal gehaltenen Ofenraum auf seinen Breitseiten durch zwei durchlochte, aus Chamottesteinen gebildete Zwischenwände (*D* u. *E* Abb. 149) zu begrenzen, welche also den Innenraum in eine Reaktionskammer und in zwei Seitenkammern *F* und *G* teilten und es ermöglichten, die Gase der inneren Reaktionskammer senkrecht zur Ausbreitungsebene der Flamme zuzuführen, und zwar entweder derart, daß die Zuführung von beiden Seiten gleichzeitig geschieht oder allenfalls auch so, daß man die Gase durch die eine Wand zu-, durch die andre abführt

A stellt die äußere Umhüllung des Ofens, *B* den Magneten vor, die Stellung der Elektroden ist durch *C* versinnlicht. Im Umfange des eigentlichen Ofenraumes können noch Röhren *H* eingelegt werden, welche der Erhitzung ausgesetzt sind und zum Vorwärmen der Luft benutzt werden können, welche

[1]) D R P. 170 585, Brit Pat 20 049 (1903), 20 003, 28 613/14 (1904), 3525 (1905), 3680 (1906), 16 885 (1907), 6265 (1908).

durch I und I') eingeleitet wird, dann bei K, K') in die Außenkammern F und G und von hier gleichmaßig über die Flache verteilt, in den Reaktionsraum durch die Öffnungen der Zwischenwande D und E gelangt. Bei L, L') wird das Gasprodukt aus dem Ofen geleitet.

Um die Wirkung des Magnetfeldes in der Mitte zu verstarken, wo der Bogen stets neu gebildet und besonders schnell ausgeblasen werden soll, werden die Pole des U-förmigen Magneten B zugespitzt und möglichst tief in den Ofen eingeführt.

Dieser Ofen, welcher in Notodden verwendet wurde und nach Uberwindung der Schwierigkeiten, gegen welche jede neue Fabrikatinosmethode

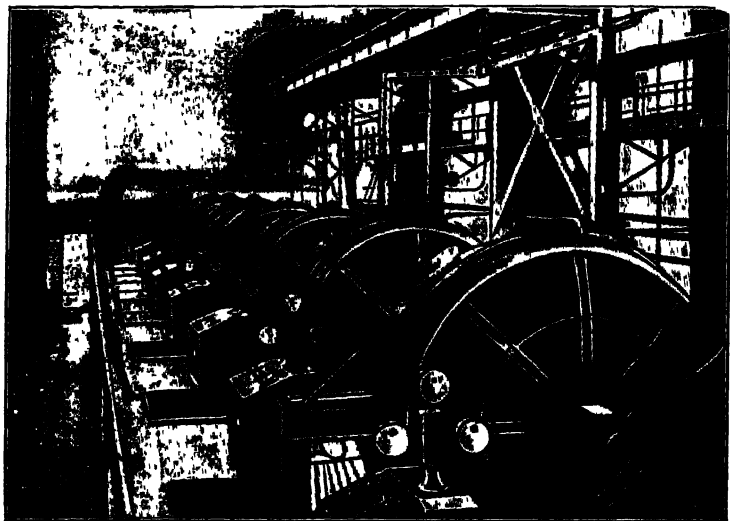



Abb. 153.

zu kampfen hat, zufriedenstellend arbeitete wurde weiterhin noch verbessert und erlangte etwa die auf der schematischen Abb. 152 dargestellte Form Die Metallumkleidung dieses Ofens ist starker gehalten und konvex nach außen gewolbt, aus Blech zusammengesetzt, oder aus Eisen oder Stahl gegossen, sie wirkt im Ganzen als Magnet, tragt die in das Innere ragenden Magnetpole b mit den Wicklungen e und umschließt die in ihrer Mitte angeordnete Mauerung d. Die in den Ofen durch f eingeleitete Luft streicht an den Wicklungen e entlang und kuhlt dieselben, ehe sie im Sinne der Pfeile durch Öffnungen ihrer Verkapselung, dann durch die Öffnungen der gemauerten Zwischenwande d in den Reaktionsraum eintritt [1]).

Zweckmaßigerweise wird die Magnetkapsel aus zwei, im Wesen symmetrischen Stucken zusammengesetzt, welche nach ihrer Symmetrielinie $g—g$ leicht auseinandergenommen und leicht wieder zusammengesetzt werden konnen, um die Bloslegung der inneren Ausmauerung zu ermoglichen und

[1]) D. R. P 371 350

dieselben fur alle erforderlichen Manipulationen gut zugánglich zu machen. Dies wird noch dadurch erleichtert, daß die Pole nebst ihren Befestigungsflanschen bei *h* lösbar angeordnet sind.

Auf der rechten Seite der Abbildung ist weiters dargestellt, wie man den Magnetpol *b* in dem Kapselteil *a* bei *i* verschiebbar anordnet und einen inneren, gegen den außeren verschiebbaren Teil des Polkerns verwenden kann, um die Feldstarke des Magneten und seine zerstreuende Kraft varriieren zu konnen. Nach der Anordnung des linken Teils der Abb. 152 kann dies, wenn auch auf minder bequemer Weise dadurch geschehen, daß man Zwischenlagen zwischen *a* und *h* einschiebt.

Abb 154

Die Magnetkonstruktion ersetzt hier also die sonst notwendige außere Metallverkleidung, die U-formige Umfassung des Ofens entfallt. Die schon mit Rucksicht auf die magnetische Leitfahigkeit starker gehaltenen Kapselwande machen den Ofen stabiler und dampfen das beim Betrieb auftretende Knattern, welches bei den fruheren Ofentypen, bei denen die leichte Metallbekleidung geradezu als Membran wirkte, unleidlich geworden war Gunstg wirkt auch die Vergroßerung des Luftraums in der Kapsel, weil die außere Luftkammer nunmehr als Puffer wirkt, welcher die Stabilitat und das ruhige Brennen der Flamme erhoht Obzwar ein Abreißen der Flamme bei dieser Arbeitsweise nicht zu befurchten ist, da sie ja an und fur sich zur Betriebsweise gehort, ist die Herstellung ruhiger Verhaltnisse, das Ausschließen großerer Schwankungen etc. fur den gleichmaßigen Betrieb des Ofens sehr forderlich.

Der kraftige Bau der Kapsel und ihre gewolbte Form wurde ein Arbeiten bei hoherem Druck zulassen, welches einige Zeit (wohl wegen der beforderten NO_2-Bildung) in Erwagung gezogen worden, aber nicht praktisch zur Durchfuhrung gekommen ist.

Die Elektroden werden aus wassergekuhlten, U-formig gebogenen, 6 m langen Kupferrohren von 4 cm Durchmesser und 3 mm Wandstarke her-

gestellt, auf deren Knie eine Kupferspitze aufgesetzt ist. Die zwei Spitzen der beiden Elektroden stehen einander auf 8 mm gegenüber. Unter normalen Arbeitsbedingungen beträgt die Lebensdauer dieser Elektroden etwa 3—4 Wochen, diese Lebensdauer wird aber beträchtlich (bis auf 3—5 Tage) verkürzt, wenn man sauerstoffreicheres Gas zur Anwendung bringt, oder unter erhöhtem Druck arbeitet, also in allen Fällen, in welchen der Partialdruck des Sauerstoffs erhöht wird, und eine schnelle Oxydation herbeiführt. Eisenlegierungen, wie Chromnickelstahl unterliegen unter denselben Verhältnissen zwar keiner so starken Oxydation, sie schmelzen aber an den Fußpunkten der Lichtbogen nach kurzer Zeit durch und sind deshalb auch nicht verwendbar. In solchen Fällen arbeitet man am besten mit Silberelektroden [1]), welche 1—2 Monate lang halten.

Die für die Ausbeute vorteilhafte Anwendung eines sauerstoffreicheren Gasgemisches, als es die Luft ist, am besten eines Gemisches aus gleichen Volumteilen Sauerstoff und Stickstoff zwingt dazu, die Gase zwischen Ofen und Absorptionsanlage in ununterbrochenem Kreislauf zu halten, weil sonst der größte Teil des zugesetzten Sauerstoffs angesichts des Umstandes, daß nur etwa 2,5 % beim Durchgang des Gases durch den Ofen umgesetzt werden, verloren ginge. Nun arbeitet man in der Regel mit einem geringen Minderdruck (etwa 10 mm Wassersäule), welcher dazu dient, die Gase in den Ofen einzusaugen. Durch jede Undichtigkeit der Apparatur dringt also etwas Luft ein, welche den Perzentgehalt des Sauerstoffs im Gemisch herabdrückt, so daß man ständig wieder Sauerstoff zuführen muß und zwar mehr, als bei der Reaktion verbraucht wird. Um hierbei möglichst ökonomisch zu verfahren, entzieht die Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab [2]) dem im Kreislauf gehaltenen Gasgemisch ständig einen Volumanteil, isoliert aus diesem Gasgemisch, welches mehr Sauerstoff enthält als Luft, wieder den Sauerstoff, was leichter ist wie aus sauerstoffärmerer Luft und mischt diesen, noch durch einen Zusatz vermehrten Sauerstoff dem in Zirkulation gehaltenen Gasgemisch wieder zu, dessen Zusammensetzung so konstant gehalten wird

Die im Ofen hergestellte Gastemperatur wird von Birkeland auf etwa 3200 Grad Celsius angegeben, die der Ofenwände auf etwa 700 Grad. Ein 4000-Kilowatt-Ofen verbraucht in der Minute 200 cbm Frischluft, welche ihn mit etwa 1000 Grad und einem Gehalt von ca 1,25 % NO verläßt, sie nimmt dann infolge der Wärmeausdehnung ein Vielfaches des ursprünglichen Volumens ein (etwa das 4,5fache) und es läßt sich hieraus ermessen, welch mächtige Exhaustoren man zur Anwendung bringen muß, um derartige Gasmassen im Umlauf zu erhalten Bis auf eine Temperatur von 150 Grad herunter kann man die Gase durch Leitungen aus Eisen führen, bei tieferen Temperaturen würden sie Eisen angreifen und man stellt daher die Metallflächen, welche mit den kalten Gasen in Berührung kommen, aus Aluminium her

Bei Behandlung von Luft gewinnt man rund 600 kg HNO_3 pro Kilowatt-Jahr, behandelt man Gemische aus gleichen Volumteilen Sauerstoff und Stickstoff (nebst etwa 1,7 % Edelgas), so steigt die NO-Konzentration um

---

1) D R P 384 105
2) D R P. 310 859

ca. 20 % und die Ausbeute erhoht sich auf 720 kg pro Kilowatt-Jahr. Die erhohten Betriebskosten scheinen durch diese Produktionssteigerung in diesem Falle nicht ausgeglichen zu werden. Pro 1000 Kilowatt sind dann 2000 cbm (kalt gemessen), Gasgemisch im Umlauf zu halten, welchen stündlich 140 cbm entnommen werden müssen. Der aus diesen 140 cbm zurückgewonnene Sauerstoff wird nebst 19,5 cbm frischen Sauerstoffs stündlich zugefuhrt, um das Gasgemisch auf konstanter Zusammensetzung zu halten. Die standig zuzusetzenden Sauerstoffmengen betragen also das Vier- bis Funffache des chemisch gebundenen Sauerstoffs.

Der elektrische Leistungsfaktor des Ofens beträgt 0,7.

Von allen Ofensystemen ist der Birkeland-Eyde-Ofen derjenige, welcher die bedeutendste Verwendung gefunden hat. Der Fabrik in Notodden, welche 1908 bis auf 50 000 Kilowatt ausgebaut wurde (und 7000 t erzeugte), folgten zwei neue Anlagen Rjukan I und Rjukan II, deren erstere 1908—1912 gebaut, deren zweite bis 1916 fertiggestellt wurde, sie besitzen beide zusammen eine Kapazitat von 210 000 Kilowatt und eine maximale Leistungsfahigkeit von 125 000 Tonnen HNO_3 entspr. 228 000 t $Ca(NO_3)_2$ 3 H_2O im Jahr.

In den letzten Jahren wurden 80—82 % der Produktion auf Herstellung von 30 %iger Salpetersaure, 15—17 % auf die Bildung von Natriumnitrat verwendet (3 % gehen verloren). Die 30 %ige Salpetersäure wurde zum allergroßten Teil auf Kalksalpeter verarbeitet (ein kleinerer Teil auf hochkonzentrierte Salpetersaure, die in Aluminium-Tank-Wagen zum Versand gelangt). Die maximale Leistungsfahigkeit würde somit ca 185 000 t $Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ betragen haben Erzeugt wurden 160 000 t im Jahre.

Neuerdings soll freilich dem Vernehmen nach, ein Teil der Anlage durch eine solche ersetzt werden, in welcher das Haber-Bosch-Verfahren zur Ausubung kommt.

In den Pyrenaen hat die Norvegian Nitrate Co. in Soulom 4 Birkeland-Öfen à 4000 Kilowatt aufgestellt, sie erzeugt gleichfalls Kalksalpeter neben Natriumnitrat und Salpetersaure

Daß diese Ofentype in so kolossalem Umfange Anwendung fand, mag zum Teil dem auch zuzuschreiben sein, daß die ortliche Lage an billigster Wasserkraft eine gute war und daß man bei den Vergroßerungen der Fabrik am liebsten die Ofentype anwendete, welche sich bisher dort so gut bewahrt hatte, den Ausschlag aber gab hierbei der Umstand, daß die Öfen von allen die großte Kapazitat besitzen, leicht zu bedienen sind und durchaus betriebssicher sind.

β) Ofen von J Moscicki

Dem Beispiele Birkelands folgend, suchte auch Moscicki[1]) einen Lichtbogen durch magnetische Krafte zu beeinflussen Er erzeugt aber den Lichtbogen zwischen zwei konzentrischen Elektroden und zwingt denselben durch den Einfluß eines (durch Elektromagneten oder durch Drahtkreise hergestellten) Magnetfeldes sich in rasche Rotation zu setzen. Es entsteht so, statt einer Flammenscheibe ein Flammenring, der zwischen den Elektroden im Kreise lauft Die zu behandelnde Luft wird durch diesen Ring hindurchgeblasen und so nur kurze Zeit mit dem Lichtbogen in Beruhrung gebracht Durch Steigerung der magnetischen Feldstarke kann

---

1) D R P 198 240, 209 959, 236 882, 252 271, 265 834

die effektive Spannung der rotierenden Flamme vergrößert werden, um dies aber noch in weitgehenderem Maße zu erreichen, will M o s c i c k i „nicht in Reaktion gelangende, relativ kalte Gase“ zwischen die einander nahe gegenüberstehenden Elektroden durchleiten. Dieser Gedanke dürfte nicht sehr glücklich sein.

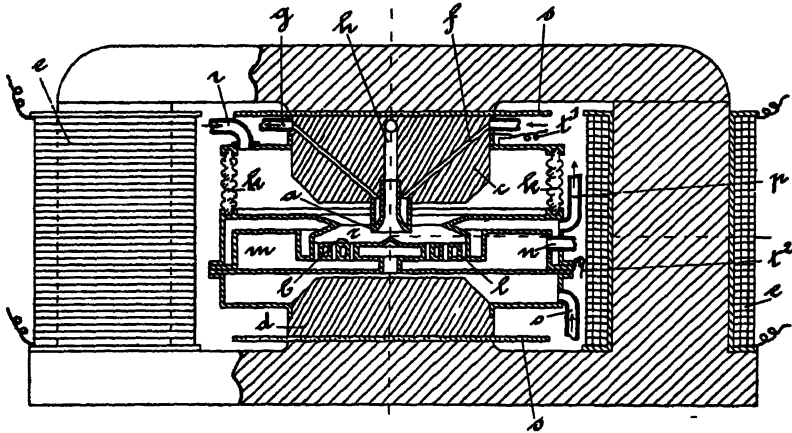



Abb 155.

Die vorgeschlagene Anordnung wird auf der schemat. Abb. 155 im Vertikalschnitt dargestellt. Die Elektroden *a* und *b* sind in der Mitte eines durch die Wicklungen *e*, *e* erregten starken Elektromagneten mit den Polschuhen *c*

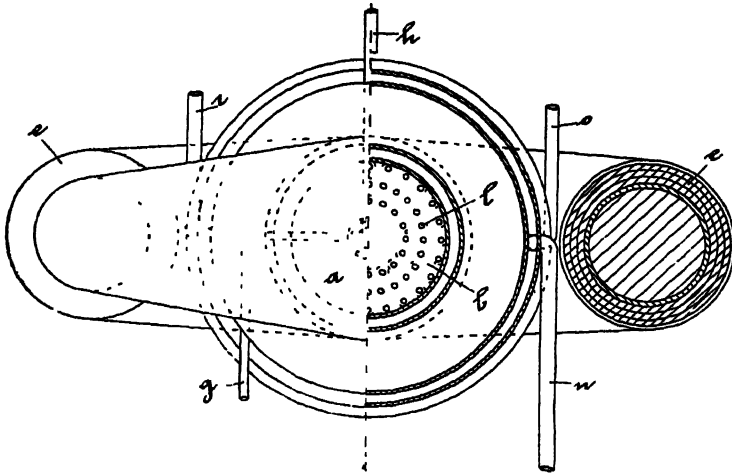



Abb. 156

und *d* in der Weise angeordnet, daß die Flamme in unmittelbarer Nähe der flachen Elektrode *b* rotiert, welche mittels der Röhre *f* und *g* mit Kühlwasser gespeist wird.

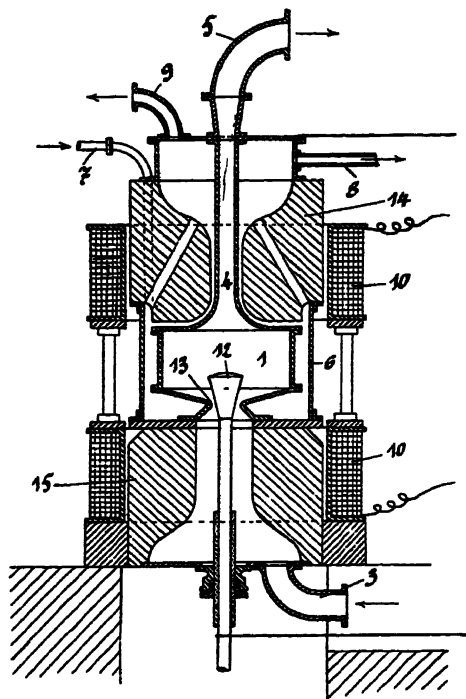
Ein im Polschuh *e* und der oberen Elektrode ausgesparter Kanal *h* dient

zum Einleiten der kühlenden Gase, welche nicht an der Reaktion teilnehmen sollen und deshalb zwischen der Flamme und den Absaugkanalen in *b* einströmen. Die zu behandelnden Gase werden hingegen durch *i* eingepreßt, sie durchstromen den Ringraum, welcher durch den Isolationszylinder *k* abgeschlossen ist, um später die Flamme von oben nach unten zu passieren. Beide durch *i* bzw. *h* eingeleiteten Gasanteile gelangen schließlich durch die Kanale *l* in den Sammelraum *m* aus dem sie durch ein Rohr *n* abgezogen werden.

Es scheint, daß dieser Apparat, besonders, was das ruhige Brennen der Flamme, welche bei jedem Stromwechsel erlischt und neu gezündet werden muß, betrifft, nicht recht befriedigt hat. Diese Neuzundung erfolgt meist an der Stelle, an welcher sich der Lichtbogen im letzten Moment vor seinem Erloschen befand, weil sich dort noch jonisierte Gase befinden. Es kommt aber auch oft vor, daß die jonisierten Gase weggeblasen werden und dann erfolgt die Neuzundung viel schwerer. Auch das Durchtreiben der Luft von oben her durch den Lichtbogen und die Heranziehung eines kuhlenden Ersatzgases scheint sich nicht bewahrt zu haben, denn in einer neueren Konstruktion, welche in der schematischen Abb 156 dargestellt ist, wird die Luft von unten durch 3 eingefuhrt und oben bei 5 abgezogen, ohne daß Zusatzgas eingeleitet wurde

Abb. 157.

Die zentrale gekuhlte Elektrode 12 ist so gestaltet, daß ihr Abstand von der ringformigen Gegenelektrode 13 durch Heben oder Senken leicht reguliert werden kann Der Reaktionsraum 1 ist von einem zylindrischen Gefaß 6 umgeben, in welches durch die Rohre 7 und 8 eine Kuhlflussigkeit ein- und ausgeleitet werden kann. Die bei 1 behandelten Gase werden demnach in der von außen gekuhlten Leitung 4 rasch abgeschreckt, 9 dient als Dampfauslaß

Beim Betriebe des Ofens wird Luft mit einer Stromgeschwindigkeit von 50—100 m pro Sekunde zwischen der zentralen Elektrode und der ringformigen Gegenelektrode 13 durchgeblasen. Springt nun die Hochspannungsflamme von einer Elektrode zur anderen uber, so wird sie nicht allein durch das magnetische durch die Spule 10 erzeugte Feld in Rotation versetzt, sondern auch durch den Gasstrom nach oben ausgedehnt, ihr Fußpunkt wandert dabei von der Kante 13 gegen die außere Peripherie, die Lange des Bogens wird vergroßert und der Ofen kann demgemaß starker belastet werden.

Der Gedanke, einen Luftstrom auf die Funkenstrecke zu richten, um die der gebildeten Gasprodukte nach der weiteren Einwirkung zu entziehen, ist wohl zuerst von Naville und Guye 1895 in einem Patente [1]) zum Ausdruck gebracht worden, welches bis zu einem zeitlichen Ablauf aufrecht erhalten worden ist, obgleich es meines Wissens nicht zur Anwendung gekommen ist. Er ist dann mit Erfolg von den Gebrudern Pauling in meisterhafter Weise zur Ausfuhrung gebracht worden, welche im nachsten Abschnitt eine nähere Beschreibung findet.

Ein im Interesse der Neuhausner Gesellschaft fur Aluminiumindustrie im Jahre 1908 in Chippis (Schweiz) aufgestellter Versuchsofen von 60 HP. scheint noch nach der ersten Konstruktionsart gebaut gewesen zu sein Der Ofen soll befriedigt haben, die Absorption der nitrosen Gase erfolgte unvollstandig, 1911 soll die Anlage vergrößert, die Absorption verbessert worden sein. Neuerdings soll diese Anlage endgiltig stillgelegt worden sein.

Eine zweite Anlage wurde in Jaworzno bei Bory in Polen 1921 in Betrieb gesetzt, sie war für 7000 Kilowatt installiert, sie scheint aber gleichfalls still zu stehen

Nach Angabe von Huber [2]) liefert der Moscicki-Ofen 525 kg HNO_3 pro Kilowattjahr und arbeitet mit 3000 Volt und 50 Perioden. Demnach wären die Ausbeuten merklich geringere als diejenigen des Birkeland-Eyde-Ofens. Hinsichtlich der Energiekapazitat steht er sicher hinter diesem alteren Ofen zuruck der unter den Ofentypen, welche magnetisch ausgeblasene Lichtbogen verwenden, in dieser Hinsicht fraglos noch unerreicht geblieben ist [3])

γ) Vorschlage H. Andrießens.

Eine kritische Studie der im Birkeland-Ofen herrschenden Verhaltnisse haben Andrießens zu der Ansicht gefuhrt, daß es zwar vorteilhaft sei, den Lichtbogen moglichst stark magnetisch auszublasen, daß es aber andererseits wunschenswert ware, die Flachenausdehnung der Flammenscheibe moglichst einzuschranken, damit man in kleinerem Reaktionsraume arbeiten, die Gase schneller durch die Flamme fuhren kann, um weniger uberschüssige Luft im Apparat zu haben, die Gase kurzere Zeit mit dem Lichtbogen in Beruhrung zu bringen und damit bessere Ausbeuten und hohere Konzentrationen zu erreichen

Diese Forderung glaubt er in einer Anordnung [4]) nach beistehendem Schema gerecht zu werden, in welchen die zwischen den Elektroden *a* und *b* gebildete Funkenstrecke außer durch den Magneten *e f* noch durch einen „entionisierenden" Gasstrom (also wohl einem kalten Luftstrom), welcher durch *k* eingeleitet wird ausgeblasen werden soll

Von einer Anwendung dieser Abanderung der Anordnung Birkelands ist nichts bekannt geworden.

---

[1]) D R P 88 320

[2]) Z f Elektrochemie XXV 255 ff (1919)

[3]) Uber eine wie es verlautet, 3000 K W großer Anlage der Elektro-Chemical Co of Canada, welche in Island mit Rotations-Flammenbogen arbeiten soll, ist mir nichts naheres bekannt geworden

[4]) D R P 284 341, 285 111, 296 395 z T gemeinsam mit J Scheidemandel.

b) Durch Verblasen der Bogen mittels Luftströmen.

α) Der Ofen der Gebrüder Pauling[1]) (bzw. der Salpetersaure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen und Luftverwertungs-Ges m b. H., Innsbruck.)

Nach dem Zeitpunkte ihrer Entstehung sowohl, wie auch ihrer Bedeutung dürfte die von H. und G. Pauling geschaffene Ofentype gleich nach derjenigen Birkelands zu nennen sein, sie überrascht durch die Eleganz ihrer Konstruktion und ist, was die Einfachheit des Betriebes und dessen Sicherheit betrifft derjenigen Birkelands an die Seite zu stellen.

Abb 158.

Das Verfahren beruht auf der Verwendung des Prinzipes der Hörnerblitzableiter, es werden bei demselben also Lichtbogen hergestellt, welche sich selbst im Raume bewegen, denn der an der engsten Stelle zwischen den Elektroden überspringende Funken zündet einen Bogen, welcher infolge des Auftriebes der heißen Gase und der Wirkung des durch ihn selbst hergestellten magnetischen Feldes nach oben eilt, an Lange zunimmt und bei jeder Halbperiode des Wechselstromes abreißt, um an der tiefsten und engsten Stelle zwischen den divergierenden Elektroden wieder neu zu entstehen. Durch einen Luftstrom, welchen man von unten nach oben durch Einpressen oder Absaugen erzeugt, kann der Bogen noch weiter ausgezogen werden.

Es ist uberraschend, daß dieses so einfache und elegante Prinzip schon 1901 von Bradley und Lovejoy ins Auge gefaßt worden war, welche gemaß Abb. 158 in einer Glaskugel 1 zwei aufrecht divergierende Elektroden 5, 6 anordneten, die sie aus dem Transformator 9, 10 mit schwachem, hochgespanntem Strom speisten, und daß sie diese gluckliche Idee anscheinend nicht weiter verfolgten, sondern sich lieber dem Ausbau ihrer andern, weniger zweckmaßigen Konstruktion zuwendeten, welche S 227f beschrieben wurde

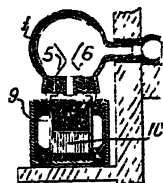
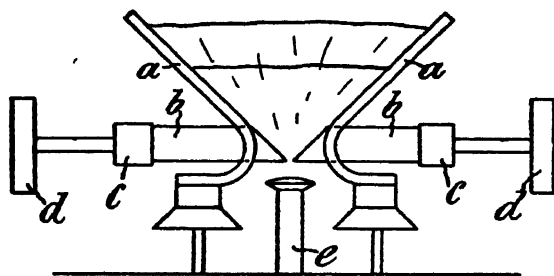



Abb 159

Allerdings ist die technische Durchfuhrung des Gedankens nicht so leicht gewesen als man glauben konnte und sie gelang den Gebrüdern Pauling erst nach Auffindung einer Reihe von Kunstgriffen, welche dem Prinzipe eine praktische Form gaben. Den Ausschlag durfte dabei vor allem die von Pauling erfundene Zundvorrichtung[2]) und Schaltung[3]) gegeben haben, welche es ermöglichte, stabile Flammen von großem Energieinhalt mit verhalt-

---

[1]) D R P 193 366, 213 710

[2]) D. R. P. 180 691, 187, 367, 202 763, 203 747, 205 464, 184 958, 186 454, 193 402, 196 829, 258 385.

[3]) D. R. P. 198 241, 269 238.

nismäßig niederer Spannung herzustellen, durch welche man große Luftmengen führen kann.

Bei der Verwendung gewöhnlicher Hörnerelektroden kann man nämlich, da die anwendbare Spannung begrenzt ist nur dann größere Energiemengen zur Entfaltung bringen, wenn man die Stromintensität erhöht. Solche Stromstärken erfordern aber die Verwendung dicker Elektroden, die einander an der tiefsten, der Zündstelle, auf wenige Millimeter genähert werden müssen und den verfügbaren Raum bis auf einen schmalen Spalt abschirmen, welcher zu eng wird, um den gewaltigen Gasmassen, welche für die Bildung einer großen Flamme nötig wären, den Durchtritt zu gewähren. Man würde sich

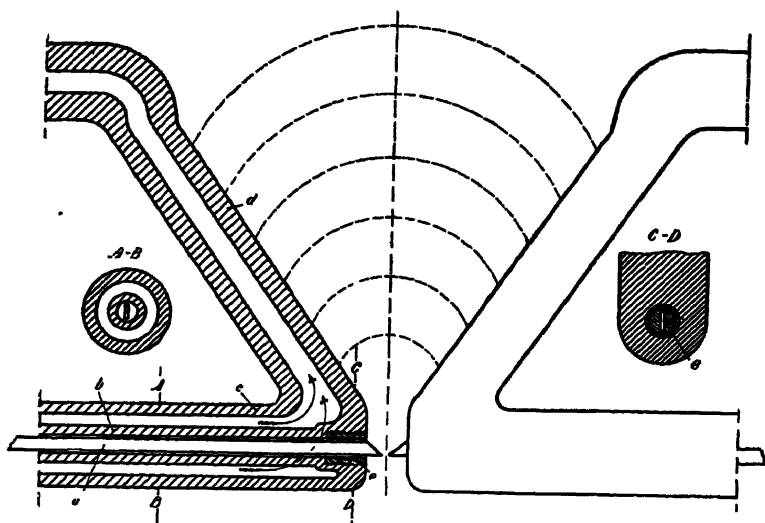



Abb. 160.

also dazu gezwungen sehen, die Gasmasse schräg von beiden Seiten zuzublasen, was die Flamme wieder ungünstig beeinflußt. Die Zündvorrichtung Paulings beseitigt diese Schwierigkeit, indem sie nach Anordnung der umstehenden Abb. 159 zwei schmal gehaltene Zündschneiden *b* an der engsten Stelle zwischen den, einige Zentimeter dicken, feststehenden Hauptelektroden *a* in den Zwischenraum ragen läßt. Diese Zündschneiden haben nur einen kleineren Querschnitt, sie werden hochkant gestellt, schirmen also die Luft nicht ab, man führt sie durch einen in den Elektroden vorgesehenen Kanal ein und kann ihre Stellung leicht so regulieren, daß zwischen ihren, einander gegenüberstehenden Spitzen, nur ein Abstand von wenigen Millimetern für die Bildung des zündenden Funkens frei bleibt. Da sie sich mit der Zeit infolge Abbrand usw. abnützen, muß man sie ab und zu wieder einstellen, dazu sind die durch ein isolierendes Zwischensztück *c* mit einer Einstellvorrichtung *d* verbunden. Das Gas wird unterhalb des Lichtbogens eingeblasen, dies wird auf der Abb. 158 durch die Gasdüse *e* versinnlicht.

Beim Betriebe nutzen sich hauptsächlich die mittleren, geneigten Teile der Hauptelektroden ab, an welchen die heißen Teile des Bogens entlang

laufen. Um die Elektroden länger benutzen zu können, kann man jede derselben aus drei Stucken zusammensetzen, welche man durch Flanschen verbindet und den mittleren schragliegenden Teil verdrehen, sobald er an seiner, dem Bogen zugekehrten Fläche eine zu große Abnützung erfahren hat. So kann man nach und nach die ganze Kreisoberfläche dieses Teiles der Elektrode in Benutzung nehmen. Ist er schließlich allseitig abgenützt, so genugt es meistens diesen Teil der Elektrode durch einen neuen zu ersetzen, weil die andern zwei eine ganz wesentlich langere Lebensdauer besitzen.

Wie in andern anologen Fallen verleiht man den Elektroden dadurch größere Haltbarkeit, daß man sie mittels durchgeleiteten Wassers kuhlt,

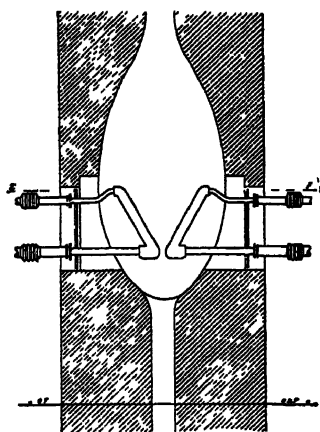
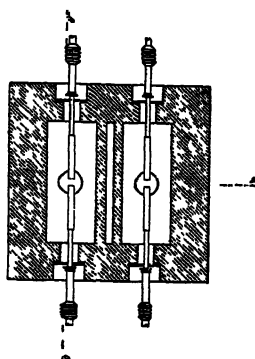
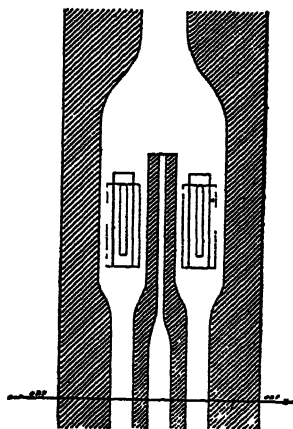



Abb. 161. Abb. 162. Abb. 163.

man gewinnt dadurch den Vorteil, daß auch die Zundschneiden, welche man durch ein Rohr führt, das in den unteren wagrechten Teil der Elektrode zentral angeordnet, ist durch die Elektroden, wie von einem Kühlmantel umfaßt sind, welches ihre Temperatur nieder halt und ihre Lebensdauer erhoht.

Die Abb 161 verdeutlicht die Konstruktion dieser verbesserten wassergekuhlten mit Zundschneiden ausgerüsteten Elektroden, welche dauernd in Verwendung stehen. In derselben stellen *d*, *c* die kupfernen[1]) Hauptelektroden (ohne Flanschverbindungen) vor, welche rohrformig gehalten und wasserdurchflossen sind, in ihrem unteren wagrechten Teil nehmen sie das Rohr *b* auf, durch welche die Zündschneiden *a* geschoben werden Diese haben rechteckigen Querschnitt und sind hochkant gestellt, sie füllen demgemaß den kreisrunden Querschnitt des Kanals *b* nicht ganz aus und derselbe wird deshalb noch durch einen, außen mit Gewinde versehenden Zylinder *e* abgeschlossen, welcher zur genauen Führung der Zündschneiden einen Schlitz tragt, durch welchen das Ende der Zundschneide hervorschaut Durch Ver-

[1]) Eisenelektroden erscheinen auch verwendbar, weil sie sich bald mit einer schutzender Oxydschicht bedecken, doch bevorzugt man bei Wasserkuhlung die besser warmeleitenden Kupferelektroden.

drehen dieses Abschlußstuckes laßt sich der Schlitz und somit auch die Zündschneide genau vertikal einstellen, was fur den guten Betrieb erforderlich ist.

Die Hauptelektroden stehen einander derart gegenuber, daß sie an der engsten Stelle sich auf ca 40 mm nahern, und von dort mit je 30⁰ Neigung divergieren. Die Zundschneiden werden einander bis auf 15—20 mm genahert Die durch eine Düse eingefuhrte, durch die abziehenden Gase vorgewarmte Luft tritt mit einer Temperatur von 200 Grad in den Ofen ein und umspult die Elektroden ihrer ganzen Lange nach Kaliberscheiben, welche man in die Luftleitung (wie Blenden in ein Objektiv) einschieben kann, gestatten es die Luftzufuhr zu regeln.

Abb. 164.

Aus Grunden, welche im nachfolgenden naher erortert werden, baut man in jedes Ofengehause zwei Elektrodenpaare ein, welche parallel zueinander angeordnet, elektrisch aber in Serie geschaltet sind (Abb 162) Die beiden Elektrodenpaare wurden fruher durch eine Zwischenmauer voneinander getrennt, welche spaterhin aber fortgelassen werden konnte (Abb. 163). Der Ofenschacht ist nach oben verjungt, um den Gasstrom und somit auch die Abschreckung der nitrosen Gase nach dem Verlassen der Flamme zu beschleunigen. Die Abschreckung erfolgt mittels „Umlaufluft", welche in die oberen Teile des Schachtes seitlich eingefuhrt wird Diese Umlaufluft ist abgekuhltes Gasprodukt, welches vor dem Eintritt der abgekuhlten Gase in die Absorptionsanlage abgezweigt und in den Ofen zuruckgefuhrt wird. Die Ab-

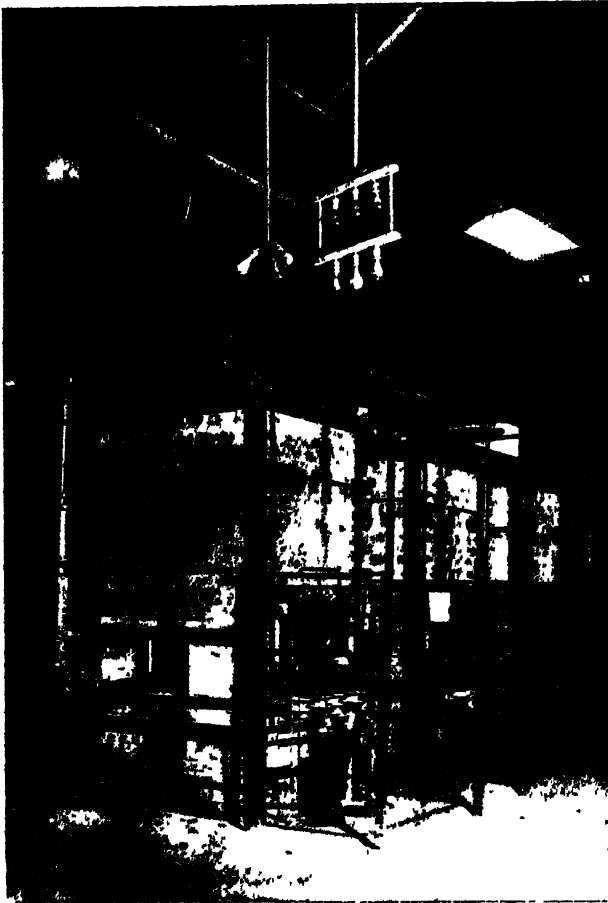
schreckung erfolgt somit durch kaltes Gas ohne daß eine Verdünnung bzw. eine Verminderung der Stickoxydkonzentration eintritt.

In der Anlage in Patsch bei Innsbruck sind 24 Öfen (3 bilden eine Gruppe) aufgestellt, deren jeder mit zwei Elektrodenpaaren ausgerüstet ist, welche je 100 Ampère und 2500 Volt aufnehmen. In jedem Ofen werden somit 500 Kilowatt, in jeder Flamme 250 Kilowatt zur Wirkung gebracht. Die Periodenzahl beträgt 42. Die Luft verläßt den Ofen mit einer Temperatur von 1500 Grad (Celsius), welche knapp hinter dem Ofenschacht auf 1000 Grad

Abb. 165.

und darunter fällt. Durch jeden Ofen werden stündlich 800 cbm Luft durchgeführt. Die Figuren führen das Bild eines Ofens und einer Ofenreihe vor.

Die Serienschaltung der zwei Elektrodenpaare erfolgt nach den Schema der Abb. 161—163 [1]). Man erkennt aus derselben, daß der Mittelpol zwischen den zwei Elektrodenpaaren durch einen sehr hohen Widerstand 1 überbrückt wird. Schaltet man den Strom ein, so tritt zunächst die volle Maschinenspannung an dem einen Elektrodenpaare auf und es bildet sich hier eine Flamme, dabei sinkt die Spannung zwischen diesen Elektroden und fast die ganze Spannung tritt nun an den Enden des großen Widerstandes auf; da diese gleichzeitig Pole der zweiten Funkenstrecke sind, tritt nun an derselben eine Spannung

[1]) Etwas andere Schaltungen, durch die es ermöglicht wird auch eine größere Anzahl von Flammenbogen parallel und hintereinander zu erhalten, sind in den D. R. P. 193 366 und 213 710 angegeben (s. dazu Abb. 166—168 auf folgender Seite).

auf, die dazu hinreicht, dort einen Funken zu bilden, welcher den zweiten Bogen entzündet.

Bei Inbetriebnahme eines Ofens stellt man erst einen Minderdruck von ca. 30 mm Wassersaule durch den Exhaustor her, betatigt die Wasserzirkulation der Geblase und schaltet nun mittels Schalthebel ein. Die Zundung erfolgt sicher ohne jede Schwierigkeit, unter heftigem Knattern bildet sich die Flamme, sobald dies erfolgt ist, werden die Zundschneiden so reguliert, daß der Ofen die normale Ampèrebelastung aufnimmt. Infolge des langsamen Abbrennens, der aus Elektrolytkupfer hergestellten Zundschneiden mussen diese ab und zu durch Drehen eines Handrades nachgestellt werden. Die Flamme (Abb. 169) erreicht eine Hohe von etwa einem Meter und brennt außerordentlich stabil, man kann sie durch ein Schauloch und dunkle Glaser betrachten, man beobachtet dann leicht die kleinen Zundfunken, welche zwischen den Spitzen der Zundschneiden uberspringen, den Zustand und die Entfernung der Zundschneiden usw.

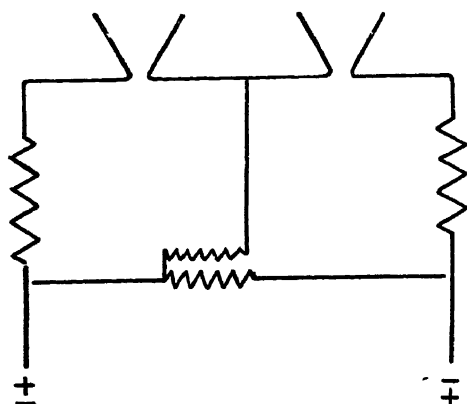
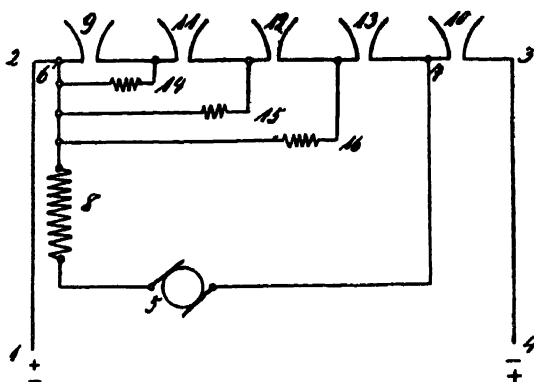
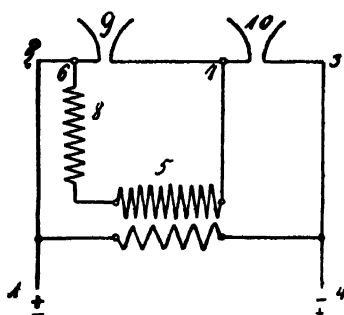



Abb. 166.

Abb. 167.

Abb. 168.

Andere, in verschiedenen Hohen des Ofenschachtes angebrachte verschließbare Locher dienen zur Entnahme von Gasproben.

Die Öfen arbeiten meist ununterbrochen durch, im Mittel, 200 Stunden. Nach dieser Zeit sind gewöhnlich die Zundschneiden abgenutzt und der Ofen muß zu ihrer Erneuerung abgestellt werden. Beim Abschalten wird sein Schacht durch einen Schieber gegen die Rohrleitung abgesperrt Außer den Elektroden und Zundschneiden, welche einem regelmaßigen Verschleiß unterliegen, bedarf der Ofen keiner Materialerneuerung und hat praktisch un-

begrenzte Haltbarkeit. Bei guter Arbeit ist der Betrieb so einfach, daß mehrere Öfen von einem Mann überwacht werden können. Die ganze Anlage (inklusive der Absorptionsanlage, welche am meisten Bedienung erfordert), beansprucht 20 Mann (also 60 Schichten).

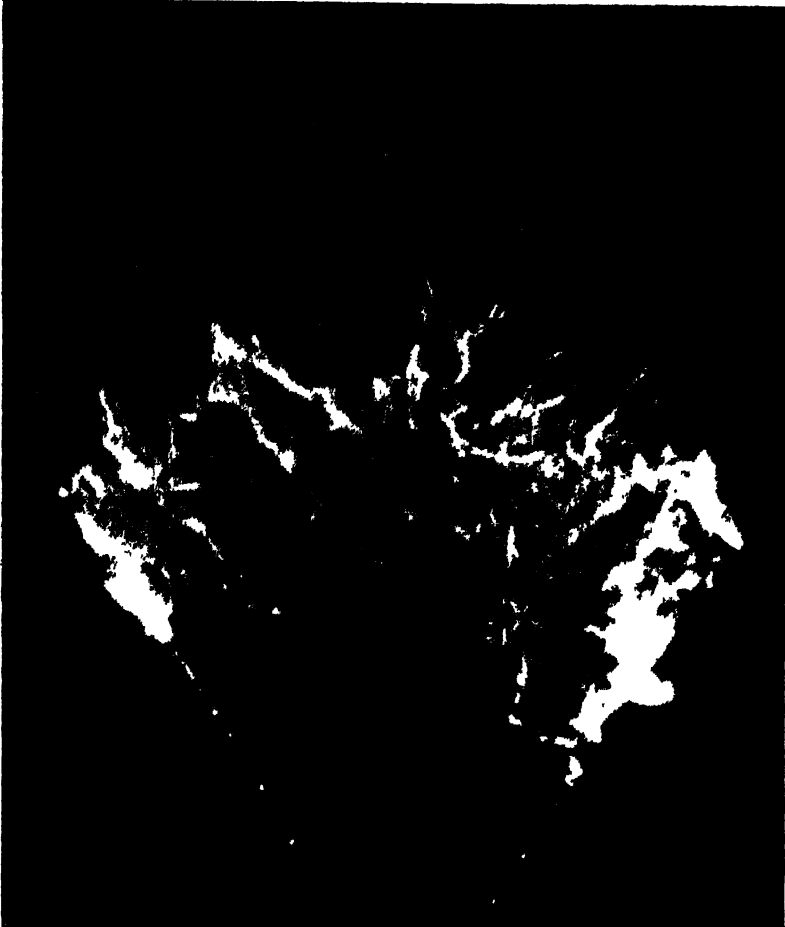



Abb. 169.

Die Gase verlassen den Ofen mit einer Konzentration von rund 1,5 % NO. Die Ausbeute beträgt im Mittel 60 g HNO_3 pro Kilowattstunde bei Behandlung von Luft, sie kann bei Zusatz von Sauerstoff auf 72—75 g gesteigert werden. Der Leistungsfaktor der Öfen wird mit 6,7 (an den Generatoren der Zentrale gemessen), mit 0,98 an den Elektroden gemessen, angegeben

Betriebsstörungen kommen fast nur bei schlechter Führung vor, sie werden allenfalls durch Kurzschlüsse infolge Versagens der Wasserkühlung,

Undichtigkeiten der Leitungen oder Elektroden, infolge unzureichender Lufteinfuhrung in einen Ofen und dadurch verursachter Uberhitzung der Elektroden usw. herbeigefuhrt. Derartige Störungen durch Fehler in der Bedienung können zur Folge haben, daß sich die Ofenwande (deren Temperatur normalerweise kaum uber 500 Grad steigt) mit einer leitenden Schicht bedecken, oder gar stellenweise verschlacken und dadurch Kurzschlusse herbeifuhren.

Von den Sillwerken wird die Anlage in Patsch mit der ganzen uberschussigen elektrischen Energie gespeist, welche diese zur Verfugung haben. Da sie uber ca. 10 000 Kilowatt disponieren von welchen 1000—2000 zur Beleuchtung Innsbrucks und fur verschiedene andre Zwecke verbraucht werden, erhält die Anlage etwa 8000 Kilowatt und betreibt damit 15—18 Öfen gleichzeitig.

Außer der Fabrik in Patsch, welche seit 1908 in Betrieb steht, wurden noch drei Fabriken in Legnano (unweit von Mailand), in La Roche de Rame (Sudfrankreich) von der französischen Gesellschaft „L'Azote Français" und zu Great Falls (U S A) errichtet, deren jede etwa ebenso groß ist, wie die Patscher Anlage. Die Einheiten, welche in Patsch nur auf 500 Kilowatt gehalten wurden, um eine leichte Anpassung an die Energieschwankungen usw. zu gestatten, konnten bis auf 2500 Kilowatt und daruber durch entsprechende Vergroßerung der Flamme usf. erhöht werden

β) Ofen von Wielgolaski.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche mit großeren Versuchen der Herstellung von Luftsalpeter allen anderen seinerzeit vorausgegangen waren, blieben nach Einstellung des Betriebes der Atmospheric Products Co. lange Zeit auf diesem Gebiete untatig, wahrend in Europa große industrielle Anlagen fur diese Zwecke errichtet wurden Erst 1912 stellte die Southern Electrochemical Co einige Pauling-Öfen auf und ging 1915 an die Errichtung einer Anlage in Great-Falls (Carolina), welche 4 Tonnen taglich erzeugen sollte, die aber nicht ganz ausgebaut wurde Die Du Pont Co, welche die Einfuhrung des Birkeland-Eyde-Verfahren ins Auge faßte fuhrte ihren Plan nicht aus, und so uberraschte es, daß die American Nitrogen-Products Co 1917 gemeinschaftlich mit der Norway Pacific Constructions & Drydock Co. darangìng, eine Anlage nach dem Verfahren Wielgolaskis einzurichten, welches in Europa kaum bekannt war

Wielgolaski hat zwei Ofentypen konstruiert, deren eine [1]) eine Abanderung aber kaum eine Verbesserung des Pauling-Ofens vorstellt, wahrend die andere doch neue konstruktive Elemente aufweist, welche denjenigen ahneln, die Siebner und die Nitrum-A.-G in etwas andrer Form zur Ausfuhrung brachten (s w u) Die erste dieser Konstruktionen verwendet Elektroden der Form der Hornerblitzableiter, sucht aber die Flamme dadurch zu vergroßern, daß die einzelnen Elektrodenaste verlangert und in Kanale untergebracht werden, durch welche der Gasstrom die Flamme, den Elektrodenast entlang blasen und ausziehen soll.

Die andre Konstruktion nimmt mehr Interesse in Anspruch, ihren Angelpunkt bildet wieder die Vergroßerung der Lichtbogen durch den Gasstrom,

[1]) D R P 270 758 (1913) U S A Pat. 1 028 519.

der aber diesmal eine stabile Flammenscheibe erzeugen soll. Diese Konstruktion wird deshalb im nachsten Abschnitt besprochen.

3. Öfen mit ständig brennendem Lichtbogen.

a) Der Schonherr-Ofen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Obgleich mannigfache, im vorhergehenden S. 215 ff. dargelegte Überlegungen dazu fuhrten, anzunehmen, daß es zur Erzielung guter Ausbeuten vorteilhaft, ja wesentlich sein durfte, mit künstlich abgerissenen und selbsttätig immer neu entzundeten Lichtbögen zu arbeiten und obgleich die ersten mit ruhig brennenden Bögen ausgeführten Versuche Mc. Dougall und Howles (S. 218 Abb 145) nicht gerade ermutigend gewesen waren, sind doch die Bemühungen auch nach dieser Richtung von mehreren Seiten verfolgt und schließlich von Erfolg gekront worden Brode hatte dargetan, daß die schädlichen Zonen II und III (s. S. 220) bei der Vergroßerung eines zwischen im Wesen wagrechten Elektroden gebildeten Bogens wachsen und steigende Mengen des Produktes, welches in der Zone I erzeugt wird, wieder zerstören. Danach erschien es wenig Aussicht zu haben mit größeren Energiemengen in solchen Bogen arbeiten zu konnen. Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron ließ sich dadurch nicht abschrecken und fuhrte eine Anordnung aus [1]), mit welcher es ihr tatsachlich gelang, lange stabile horizontale Lichtbogen herzustellen. Sie erreichte dies, indem sie aus einer Serie von Spalten, die jalousieartig den unteren Abschluß einer Gaskammer bilden, Luft unter Druck und unter einem sehr spitzen Winkel von oben gegen den Lichtbogen austreten ließ. Dieser Luftstrom hinderte den Bogen aufzusteigen, wie er es sonst unter der Wirkung der hochziehenden heißen Gase tut. Die den Bogen entlang streichenden Gase vermochten ihn bei richtiger Anpassung der Maße und Stromungsgeschwindigkeiten zu stabilisieren, und sie verringerten die Ausdehnung der schadlichen Zonen II und III. Der Ofen soll einige Zeit hindurch dauernd in Benutzung gestanden sein, uber die Resultate ist nichts bekannt geworden; da der Betrieb aber bald aufgegeben wurde, durften sie doch nicht befriedigt haben.

Dauernden Erfolg erzielte man erst mit vertikalen Lichtbogen, mit deren Hilfe Schonher und sein Mitarbeiter Heßberger, denen die Mittel der Badischen Anilinfabrik zur Verfugung standen, eine der schonsten Ofentypen geschaffen haben

Im Jahre 1905 nahmen sie die Versuche auf Sie stellten bald fest, daß es kaum gelingt, großere Luftmengen quer durch einen Lichtbogen hindurchzufuhren Abgesehen davon, daß solche quer gerichtete Gasstrome den Lichtbogen leicht ausblasen bzw. abreißen, gelangt nur eine ganz geringe Gasmenge dabei mit den heißesten Zonen des Bogens in Berührung, der uberwiegende Teil bleibt fern vom Bereiche der Entladung Hingegen wurde beobachtet, daß hohe Stickoxydkonzentrationen zu erhalten sind, wenn man die Gase an einen ruhig brennenden Bogen entlang fuhrt. Grau und Russ, welche nur wenig spater, unabhangig von Schonherr, ahnliche Versuche ausfuhrten, machten dieselbe Erfahrung (s. S. 220 ff), sie arbeiteten mit Lichtbogen von weniger als einem Dezimeter Lange, welche sie in einer

---

[1]) D. R P 228 422, 234 591, 235 429.

ziemlich engen Glasröhre erzeugten und fanden sie unter diesen Bedingungen stabil. Für technische Zwecke muß man aber lange Bogen herzustellen trachten und sie in metallisch leitenden Rohren zu bilden suchen, weil die Verwendung nichtleitender Rohre technisch mit großen Unbequemlichkeiten verbunden. Schonherr gelang es nun tatsachlich mehrere Meter lange Lichtbögen von großer Stabilität in einer Zylinderachse zu erzeugen[1]), als er die eingefuhrte Luft dadurch in eine schraubenformige nach oben gerichtete Bewegung versetzte, daß er sie in tangentialer Richtung eintreten ließ. Im Bedarfsfalle wurde die Luft in mehreren, auf die Ofenhohe verteilten Teilströmen eingeleitet Der Ofen erlangte dabei die Form eines gestreckten Zylinders, an dessen unterem Ende die eine stiftformige Elektrode isoliert in Richtung der Achse eingefuhrt wird.

Man könnte erwarten, daß die Zundung eines langeren Lichtbogens, welcher achsial in einem langen Rohre zwischen zwei zentral angeordneten Elektroden brennen soll, erhebliche Schwierigkeiten bereiten wurde. Dem ist aber in Wirklichkeit durchaus nicht so, der Lichtbogen laßt sich vielmehr relativ leicht und auf mannigfache Art herstellen. Meistens fuhrt man die Zündung dadurch herbei, daß man den Zwischenraum zwischen der unteren Elektrode und der leitenden Zylinderwand durch einen Leiter, dem „Zundhebel" soweit uberbruckt, daß die Entladung durchschlagt Sobald dies geschehen ist klettert der Lichtbogen (dessen Fußende in der Elektrode bleibt), die Rohrwand, dem Zuge des heißen Gases folgend, hinauf, bis er endlich oben in die Gegenelektrode mündet. Nun lost er sich vollends von der Wand und brennt in der Achse des Rohres ruhig weiter

In analoger Weise könnte man die erste Zundung durch einen uberschlagenden Funken auslosen, oder indem man durch eine Öffnung in der Rohrwand eine Stichflamme einfuhrt, welche die Gase stark genug jonisiert (ein blinder Revolverschuß hat ahnliche Wirkung). Ein dunner Widerstandsdraht der sofort abschmilzt, ein feuchter Holzspan u dgl. m. konnten allenfalls auch zur Überbruckung herangezogen werden, am praktischsten erwies es sich aber, einen Zundhebel in oben beschriebener Weise zu verwenden [2])

Der Ofen des Großbetriebes (s. schemat Abb. 173) ist dem Laboratoriumsofen ziemlich getreu nachgebildet worden. Er besteht aus 4 konzentrisch angeordneten Stahlrohren, deren außerstes einen Durchmesser von etwa einem Meter hat, wahrend das innerste, welches den eigentlichen Reaktionsraum bildet, nur einen Durchmesser von 15 cm aufweist

Von unten her reicht in diesen engen Zylinder die sorgfaltig isolierte Elektrode E, welche aus einem Eisenstift besteht, der von einem gekuhlten Kupferkorper umfaßt wird, in welchem er sich verschieben laßt Im Gebrauch überzieht sich das Eisen mit einer Schicht von Eisenonoxyduloxyd, welches an der Oberflache schmilzt, zum Teile im Dampfform ubergeht und auch etwas zerstaubt. Ab und zu muß der Eisenstab deshalb nachgeschoben werden, seine Abnutzung soll aber eine so langsame sein. daß man ein und dieselbe

[1]) D R.P 201 279, 204 997, 212 051, 212 501, 229 292, 238 367, 238 368, 255 732, 265 413

[2]) Schonherr. E.-T. Z. XXX p 365 (1909) Bernthsen, Z f angew. Chem 1909 p 1167

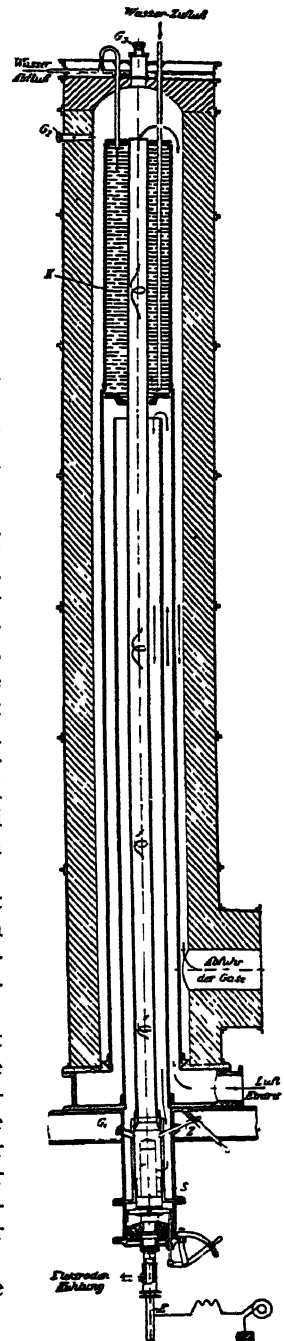
Elektrode bis zu einem Vierteljahr benützen kann. Nach dieser Zeit laßt sie sich ohne Schwierigkeit auswechseln. Trotzdem hat die **Badische Anilin- und Soda-Fabrik** spater eine andre wassergekuhlte Elektrodenform unter Patentschutz gestellt[1]). Diese besteht aus den Rohren A und C (Abb. 170), welche einen Hohlraum einschließen, der durch ein drittes Rohr B in eine innere und äußere Ringkammer unterteilt wird. Durch den Stutzen D fließt Kühlwasser in die innere Ringkammer ein, gelangt über das Ende des Mittelrohres B in die außere Ringkammer und tritt bei E wieder aus.

Abb. 170.

Leitet man das Gas, wie sonst im schraubenförmigen Wirbel derart an der Elektrode vorbei, daß die Achse des Wirbels mit der Mittellinie der Elektrode zusammenfallt, so geht der Lichtbogen nicht mehr von der oberen Kante der Elektrode, sondern von der inneren Mantelflache aus. Er wechselt dabei standig seinen Fußpunkt, wandert also auf dieser Flache umher und bestreicht nach und nach einen großen Teil derselben Durch das Schauglas G im Boden der Elektrode kann man dies bequem beobachten. Man kann die Bewegung des Bogens noch dadurch unterstutzen, daß man durch die Hohlung der Elektrode Gas durch F einfuhrt. Erfolgt diese Einfuhrung einmal in schnellerem, einmal in langsamerem Strome, so wandert der Fußpunkt der Flamme hoher oder tiefer, so daß man nach und nach die ganze Flache in Benutzung nehmen und die Lebensdauer der Elektrode dadurch verlangern kann.

Das Einschalten erfolgt, wie bereits bemerkt durch den Zundhebel *Z*, durch dessen Anziehen ein massiver Eisenstab, welcher mit der inneren Rohrwand in Verbindung steht, der Elektrode soweit genahert wird, daß ein zundender Funke uberspringt Die mit 50—100 mm Wasserdruck eingeblasene Luft zieht den Funken zur Flamme aus und treibt diese hoch, bis sie in *K* endet Mit Ausnahme der Elektrode E ist das ganze Ofengehause geerdet, diese Art des Zundens kann deshalb ohne jede Gefahr vollzogen werden. Der Gasstrom tritt in Nahe der unteren Elektrode ein und umspielt sie durch zahlreiche Öffnungen, seine Starke kann durch Schieber *S* geregelt werden

Die zwei konzentrischen Stahlrohre, welche die

---

[1]) D R. P 238 368

innere Reaktionskammer zunächst umschließen, dienen dazu, das einströmende Gas im Sinne der Pfeile zu führen, um es vorzuwärmen, ehe es tangential in den Reaktionsraum an dessen unteren Ende tritt. Das obere Ende des Zylinders ist als Kühlkammer ausgebildet, welche etwa $^1/_3$ der ganzen Länge ausfüllt, als Gegenelektrode und dazu dient, die Ofengase abzuschrecken. Wie der Fußpunkt wandert auch der Endpunkt der Flamme auf die Innenfläche eines Zylinders und verzögert dadurch den Verschleiß der Elektroden. Immerhin findet ein solcher auch an der wassergekühlten Gegenelektrode statt und nach längeren Betriebsperioden muß er dadurch behoben werden, daß man ein neues Innenrohr in K einwalzt. Das im Unterteile von K eingeführte Kühlwasser wird dort oben in heißem Zustande abgezogen und zur Dampfbildung od. dgl. verwendet.

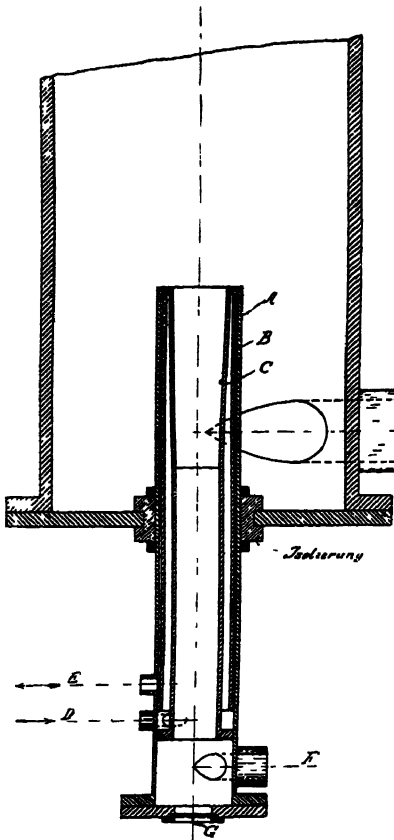



Abb. 171

Die drei inneren konzentrischen Stahlrohre werden von dem äußeren vierten, mit Chamottesteinen ausgekleideten umschlossen, welcher dem Ofen als Mantel dient. Um das Innere des Ofens leichter zugänglich zu machen, wird seine Haube abnehmbar montiert. Schaugläser G^1, G_3 gestatten es, den Ofengang von außen zu kontrollieren, durch das Schauglas G_3 sieht man das obere Ende der Flamme, dessen Endpunkt an der Innenwand von K wandert, auch der Endpunkt steigt je nach der Stärke des Gasstromes und der Betriebsweise stärker oder schwächer, so daß man auch hier eine größere Fläche sukzessive in Benutzung nehmen kann.

In große technische Öfen läßt man die Luft durch mehrere, übereinander befindliche Reihen tangentiell gebohrte Öffnungen eintreten, über welche ein verstellbarer Schieber gleitet. Man hat es dadurch in der Hand, Lichtbogen unter Anwendung derselben Luftmenge mehr oder weniger zu verlängern und also die gleichen Öfen mit ziemlich verschiedenen Energiemengen zu belasten.

Die ersten technischen Versuche wurden in Ludwigshafen mit 300 Kilowatt ausgeführt, dann wurden 1907 in einer größeren Versuchsanlage in Kristianssand drei 600 HP Öfen in Sternschaltung mit einer Phasenspannung von 4200 Volt betrieben. Ihre Lichtbogen waren 5 m lang. Später wurden 1000 pferdige Öfen mit 7 m langen Bogen gebaut, auch 2000-pferdige sollen erprobt worden sein.

Die im Ofen selbst vorgewarmte Luft tritt mit etwa 500 Grad — höher kann man ihre Temperatur an Eisenwänden nicht gut steigern — in den Reaktionsraum ein, die Temperatur der Flamme ist nicht bekannt, sie durfte aber zwischen 2500 und 3000 Grad liegen, die Gase verlassen den Kuhler mit einer Temperatur von ca. 1200 Grad und sind knapp hinter dem Ofen nur mehr 850 Grad warm

Durch einen 1000pferdigen Ofen werden 1100 cbm Luft in der Stunde durchgeleitet, deren Stickoxydkonzentration 1,7 % betragt und gelegentlich bis auf 2 % steigt Diese ist also um ein weniges hoher als bei Birkeland und Pauling, die Kilowatt-Ausbeute ist trotzdem eine mindestens ebensogute. Die hochste Konzentration stellt sich im Zentrum und an den Schichten, welche dem Lichtbogen unmittelbar anliegen. Das Absaugen der Gase aus diesen Zonen, das von anderer Seite vorgeschlagen wurde [1]) laßt sich aber im großen kaum durchfuhren

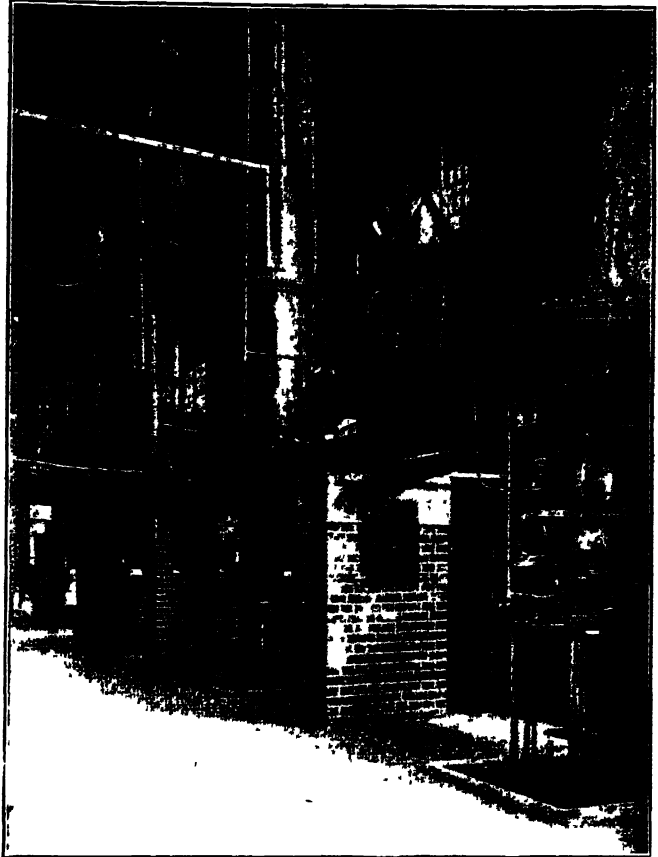



Abb 172

Der Lichtbogen (Abb. 175) brennt „ruhig wie eine Kerze". Hier und da kommt aber doch vor, daß er abreißt und dann muß er mittels des Zundhebels wieder hergestellt werden, was nicht ohne starke Stromstoße abgeht.

Den Bogen Birkelands und Paulings ungleich, die infolge steten Abreißens und steter Neubildung laut knallen und knattern, brennt der lange Lichtbogen Schonherrs fast gerauschlos, die Stromspannungskurve verlauft eben auch ganz anders. Dies wird durch Abb. 176 (S. 252) versinnlicht,

---

[1]) Spitzer (Grau und Russ). D R P 210 324 (1906)

welche das Oszillogramm vom Schonherr-Ofen in *a* darstellt, wahrend das Oszillogramm des Birkeland-Ofens in *c* gezeichnet ist, zum Vergleiche wird in *b* noch die Spannungskurve einer Bogenlampe wiedergegeben

Wàhrend das Abreißen des Bogens in *c* deutlich zum Ausdrucke kommt, weist die Kurve *a* nahezu sinusformigen Verlauf auf. Dieses ruhige, nur mit ganz geringen Stromschwankungen verbundene Brennen des Bogens ermoglicht es, den Beruhigungswiderstand entsprechend klein zu halten und dadurch steigt der elektrische Leistungsfaktor. Er wird zu 0,92—0,96 angegeben.

Abb 173.

Über die Warmeausnützung sagt Schönherr (l. c,) aus, das etwa 40 % der Energie in Form heißen Wassers, 30 % bei der Dampfbildung in Kesseln wieder erhalten werden, 10 % vom Kühlwasser aufgenommen werden, 3 % im Lichtbogen chemisch zur Wirkung kommen und 17 % durch Strahlung usw. verloren gehen

Gewiß nimmt der Schonherr-Ofen einen hohen Rang ein, aber fur den Großbetrieb scheint der Birkeland-Ofen doch vorteilhafter zu arbeiten, anders ware es nicht zu verstehen, daß beim Ausbau des Rjukanwerkes nur Birkeland-Öfen aufgestellt wurden, daß nach neuerem Vernehmen die Schonherr-Anlage sogar stillgelegt worden sein soll, obgleich die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (welche bereits 1907 bis 1911 an der Norsk Hydro interessiert war) mit der Norsk Hydro einen Vertrag fur den gemeinsamen Ausbau dieses Werkes geschlossen hat. Wahrscheinlich verursacht die Zündung abgerissener Bogen infolge der Stromstoße, das

Abreißen der Bogen selbst infolge der Storungen, welche damit verbunden sind doch gewisse Schwierigkeiten, die beim Betriebe der Birkeland-Öfen nicht vorkommen und anscheinend die etwas hohere Leistung des Schönherr-Ofens nicht ausgleichen. Auch ist die Energie-Kapazität des letzteren eine viel kleinere; denn uber 1000 Kilowatt scheint man in Öfen, welche für dauernde Erzeugung gedient haben nicht hinausgegangen zu sein, wahrend

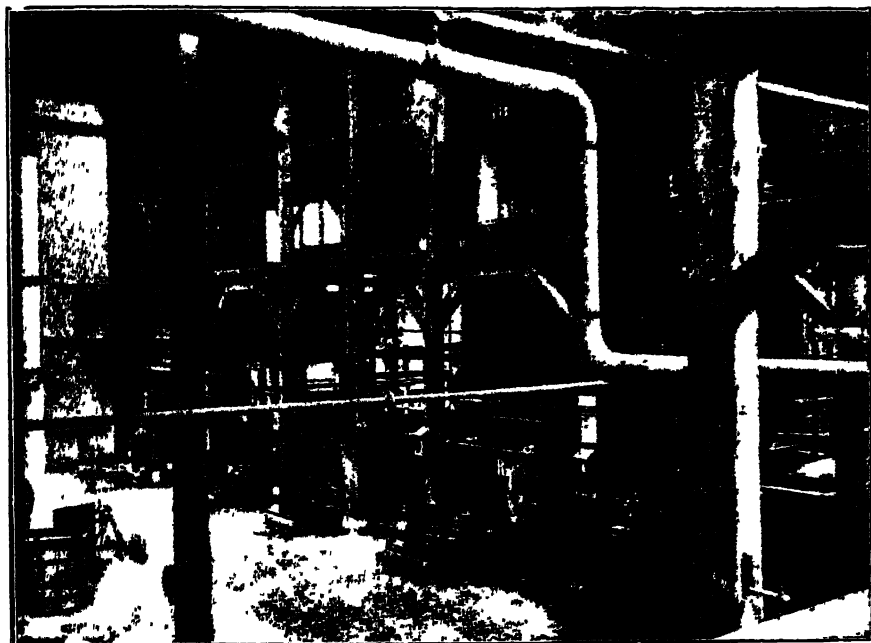



Abb. 174

die Birkeland-Öfen leicht auf eine Kapazitat von 4000 K W. gebracht werden konnen und kompendioser sind

β) Der Ofen der Nitrum A.-G.

Die Versuche Griesheim-Elektrons hatten gezeigt, daß es auch bei Anwendung horizontaler Lichtbogen gelingen kann, gute Ausbeute zu erhalten, auch Schonherr hob (l c.) hervor, daß die vertikale Anordnung des Lichtbogens nicht das Wesentliche sei, sondern die Bildung von Luftwirbeln um die Flamme und daß man diese auch horizontal, oder selbst nach unten, oder auch in Form eines Knies brennen lassen kann Es war aber weder den Bemühungen Griesheim-Elektrons noch denen anderer Konstrukteure, gelungen, damit eine brauchbare Ofentype zu schaffen, oder es waren die Versuche wenigstens nicht bis zur Erreichung dieses Zieles fortgesetzt worden Erst aus den gemeinsamen Bestrebungen der A. E.-G., der Elektrochemischen Werke Bitterfeld, F. Rothe und Werner Siebert,

welcher die Leitung der Versuche ubernahm ist ein technisch brauchbarer Ofen hervorgegangen [1]), welcher zuerst von der Nitrum A.-G. (Zurich) in Bodio (Schweiz) fabriksmaßig betrieben wurde

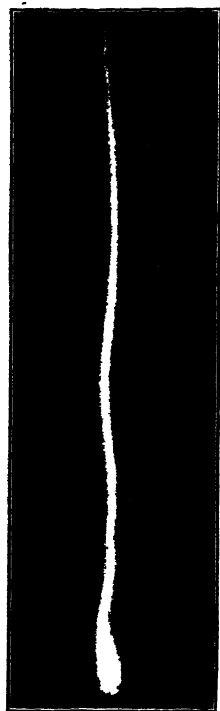



Abb. 175.

Der Grundgedanke, welcher ihre Konstruktionen charakterisiert, ist demjenigen Schonherrs sehr verwandt, wie dieser, gipfelt er darin, den Flammenbogen durch eine Luftstromung, welche dadurch hergestellt wird, daß man das Gas in tangentieller Richtung am Rande des Ofenraumes einfuhrt in steter Rotation um eine Vertikalachse zu erhalten. Nur wird der Lichtbogen mittels Drehstrom zwischen drei peripherisch angeordneten und in einer Ebene liegenden Elektroden erzeugt, so daß man statt eines langen aufrechten Lichtbogens eine liegende elektrische Flammenscheibe erhält. Den bewegten Gasen sucht man eine etwa spiralformige Bahn vorzuschreiben und fuhrt sie an einer oder beiden Seiten der Flammenscheibe vorbei, ohne diese zu durchbrechen. Die Arbeitsverhaltnisse sind also denen im Schonherr-Ofen ganz analog, die Ähnlichkeit erstreckt sich aber auch noch auf die Abschreckung welche, wie beim Schonherr-Ofen dadurch erfolgt, daß die behandelten Gase durch ein wassergekuhltes Rohr geleitet werden, nur daß dieses Rohr nicht gleichzeitig als Elektrode dient, sondern nach dem Beispiele Nernsts (siehe S 211) so eng wie moglich, als „technische Cappillare“ gehalten ist [2]).

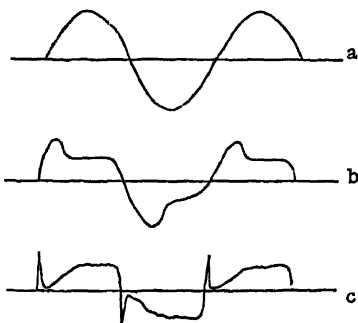



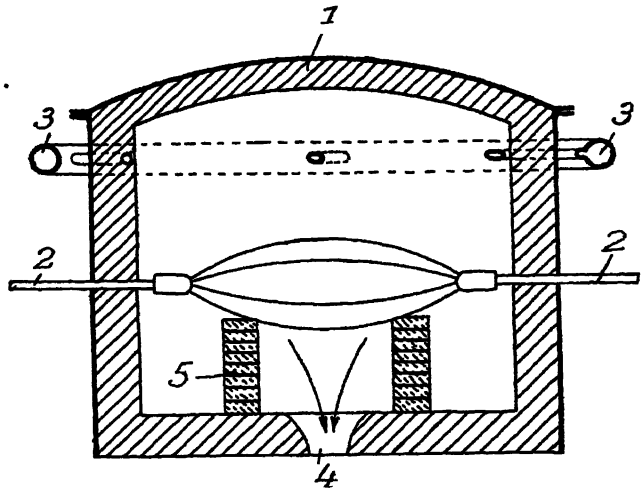
Abb. 176.

Kommt bei diesem Ofen somit auch kaum ein neuer erfinderischer Gedanke zur Ausfuhrung, so muß die Konstruktion, welche er schließlich erlangt hat doch als einfach, durchaus geschickt und glucklich bezeichnet werden

Durch einen zylinderformigen Eisenblechkessel *o*, der mit feuerfesten Steinen ausgemauert ist, sind drei wassergekuhlte Elektroden *E* in je 120 Grad Abstand, voneinander etwa in mittlerer Hohe des Ofens in radialer Richtung isoliert eingefuhrt. Ihre verstarkten Eisenkopfe lassen sich einander so weit nahern, daß ein Lichtbogen zwischen ihnen hergestellt werden kann, welcher sich durch Auseinanderziehen der Elektroden und durch die Wirkung

[1]) Elektrochemische Werke G m b H in Berlin D R P 206 948, 259 815, 268 410, 316 349, Dieselben und F Rothe D R P 266 117
Nitrum A.-G D R P 376 286, 388 718, 374 225
Nitrum A.-G D R P 388 718 (1922)

[2]) Nitrum A.-G D. R P. 316 349

des Gaswirbels, welches das durch die drei Dusen L eingeblasene Gasgemisch erzeugt zu einer Flammenscheibe oder einer gluhenden Linse erweitert. Die eingefuhrten Gase — es wird ein Gemisch gleicher Volumteile Sauerstoff und Stickstoff verarbeitet — streichen zunachst an der inneren Ofenwand entlang und schutzen sie vor zu weitgehender Erhitzung, nahern sich dann in spiralformiger Bewegung der Flamme, welche sie bespulen und an der heißesten Stelle (auf der Abb. 178 oben, in der technischen Ausführung, s Abb. 179 unten) in der

Abb, 177.

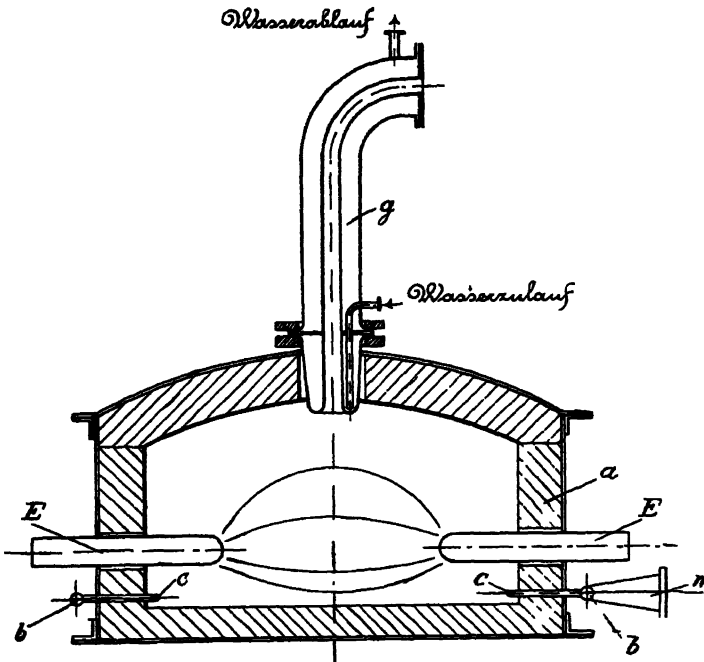



Abb. 178.

Mitte verlassen, um durch ein doppelwandiges, gekuhltes Rohr A, die „technische Kapillare“ gepreßt zu werden, welche sie mit einer Geschwindigkeit von mehreren hundert Metern in der Sekunde durchströmen.

Abb 179

Die Öfen haben bei 1000 Kilowatt einen Durchmesser von rund 2 m bei 1 m Hohe, bei 3000 Kilowatt einen Durchmesser von 4 m bei 2,5 m Hohe, sie können also für große Energieaufnahme gebaut werden und sind ungefahr ebenso kompendiös, wie die B i r k e l a n d-Öfen. Zur Stabilisierung des Lichtbogens werden[1]) Saulen 5 (Abb. 177) aus beliebigem feuerfesten Material in der Weise eingebaut, daß ihre Spitzen in die Zone der heißen Gase hineinreichen. Durch deren Ergluhen werden die vorbeistromenden Gase jonisiert und bewahren eine hinreichende Leitfähigkeit, daß der Lichtbogen tagelang

[1]) Nitrum A.-G. D R. P 388 718 (1922).

in Betrieb erhalten werden kann, ohne abzureißen bzw. zu erlöschen. Durch diese Einrichtung wird es auch möglich, den inneren Ofenraum weiter zu halten, was mit Rücksicht auf den allgemeinen Verlauf des Prozesses, die Ausbeute und auf die Haltbarkeit des Ofens von günstigem Einfluß ist. Auch wird ein Überspringen des Lichtbogens auf das ihn umgebende Mauerwerk, welches zur raschen Zerstörung desselben führte und den Ofen unbrauchbar machte, wesentlich erschwert, wenn man die Wände weiter auseinanderrückt und durch eine dickere Gasschicht besser vor Überhitzungen schützt.

Zur Herstellung der Elektroden wird auch dem D. R. P. 374 225 (1922) der Nitrum A.-G. reines Eisen verwendet, welches am besten im Elektrostahlofen hergestellt wird. Mit seiner Verwendung soll eine Steigerung der Ausbeute verbunden sein. Bei gleichem Stromverbrauch und gleichen Luftmengen soll die Konzentration des Stickoxydes bei Verwendung solcher Elektroden von 1,5 % auf etwa 2 % steigen. Außerdem soll der höhere Schmelzpunkt dieses reinen Eisens den Vorteil aufweisen, daß es viel langsamer abgenutzt wird. Der maximale Kohlenstoffgehalt den die Elektrode ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bezitzen darf, wird zu 0,1 % angegeben. Zuschläge von Schwermetallen, wie sie im technischen Elektrostahl vorkommen, sollen nicht schädlich sein.

Den empfindlichsten Teil des Ofens bildet die technische Kapillare, welche besonders leicht an der Eintrittsstelle der heißen Gase ausbrennt und einem schnellen und starken Verschleiß unterliegt, obgleich es an und für sich vorteilhaft ist, daß sie dort angeordnet ist, wo der Nullpunkt des elektrischen Stromes vorhanden ist. Nach langwierigen Versuchen soll es aber gelungen sein, diese nicht unerhebliche Schwierigkeit soweit zu überwinden, daß der Ofen genügend Betriebssicherheit erlangte.

Die Gase werden in ständiger Zirkulation gehalten. Nach Überführen des Stickoxydes in Dioxyd in üblicher Weise wird letzteres in Form von Tetroxyd durch Abkühlung auf — 70 Grad abgeschieden und der Gasrest wird dem Ofen nach Ergänzung seines Volumens durch ein Gemisch gleicher Volumteile Stickstoff und Sauerstoff wieder zugeführt (Auf diese Weise muß allerdings der Gehalt an Edelgasen ständig steigen, wenn man nicht periodisch Gaspartien abzieht) Durch die Verwendung sauerstoffreicheren Gasgemisches kann die Ausbeute und die Konzentration der nitrosen Gase wie in anderen Öfen um ca. 20—25 % erhöht werden Die Nitrum A-G soll denn auch, wie es heißt, 3—5,5 %iges Gas mit Ausbeuten erhalten, welche in günstigen Fällen bis auf 90 g HNO_3 pro Kilowattstunde steigen sollen.

Der Ofen gelangte zuerst in der Anlage in Bodio versuchsweise zur Anwendung, welche dann für die Verwertung von 9000 Kilowatt erweitert wurde, eine zweite Anlage ist in Rhina (Baden) von der Elektro Nitrum A-G. mit 13000 Kilowatt, eine dritte in Zschornewitz mit 33 000 Kilowatt eingerichtet worden. Es verlautet, daß der Ofen sehr betriebssicher geworden ist und daß mehrere Aggregate bereits eine mehr wie 10jährige Benutzung ohne umfangreiche Reparaturen durchgehalten haben. (Vgl. hierzu freilich S. 271.)

γ) Ofen von Wiegolaski.

In dem schon S. 244 erwahnten Ofen von Wielgolaski[1]) wird der Lichtbogen in einem dosenformigen Entladungsraum durchgefuhrt, deren Form durch die schematische Abb. 181 versinnlicht wird. An der Peripherie des Raumes *R* werden Gasstrome bei *a* in tangentieller Richtung eingeblasen (wie dies zuerst von Schonherr zur Anwendung gebracht worden ist). Als Elektroden dienen einerseits die Gefaßwand *O*, welche geerdet ist, andererseits die von *O* isoliert angebrachte Elektrode *P*. Innerhalb dieser Elektrode ist entweder ein Hohlraum oder ein isolierter Korper *J* angeordnet Der Lichtbogen, welcher zwischen *O* und *P* auftritt wird in Richtung der stromenden Luft nach der zentralen Austrittsoffnung verlangert, dabei auch im Kreise herumgetrieben, so daß seine Enden einerseits auf *P* andererseits auf *O* kreisen. Man kann ihm deshalb leicht eine spiralformige Form erteilen, wie dies auf Abb 181 veranschaulicht wird, nach welcher der Lichtbogen an der Peripherie entsteht (die Einlaßdusen fur das Gas dienen gleichzeitig als Elektroden oder nehmen solche auf) und sich zur spiralformigen Elektrode *a* zieht, welche dazu dient den anderen Endpunkt des Bogens gegen das Zentrum hinzuleiten, wo die spiralformige Elektrode und der innere Endpunkt des Lichtbogens zum Stehen kommt bzw auf dem inneren Ring kreist.

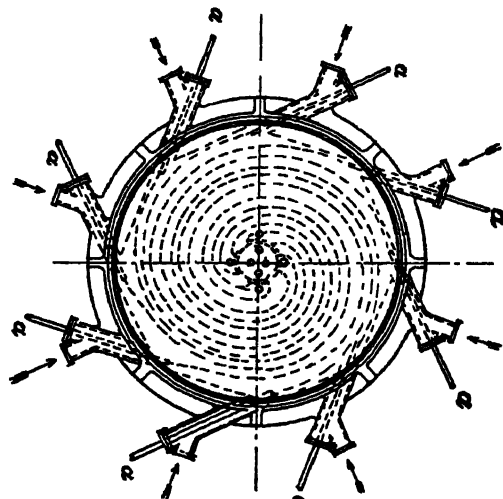



Abb. 180.

Die an der Peripherie angeordneten, vorzugsweise in den Gaszufuhrungsdusen angebrachten Elektroden sind entweder so geformt, daß sie sich den gegenpoligen Elektroden an irgend einer Stelle so weit nahern, daß der Lichtbogen von selbst wieder von einer Elektrode zur andern uberspringt, sobald er aus irgend einem Grunde abreißen sollte, oder es wird eine eigene automatisch wirkende Vorrichtung, in welcher eine Federkraft und ein Elektromagnet wirksam sind benutzt, um die Annaherung der Elektroden im Moment der Stromunterbrechung herbeizufuhren und die Elektroden wieder voneinander zu entfernen, sobald der Strom wieder durch den Ofen fließt

Wenngleich auf Grund dieses Konstruktionsprinzipes ein technisch brauchbarer Ofen ausgebildet worden ist, welcher ab 1918 zur Herstellung von Salpetersaure dienen soll (1918 betrug die Produktion der genannten Anlage dem Vernehmen nach, rund 1000 Tonnen), scheint diese Ofentype dem Pauling-Ofen einerseits, dem Ofen der Nitrum A.-G andrer-

---

[1]) U. S. A. Pat 1 054 886, 1 061 892. D. R P 258 052 (1910).

seits doch unterlegen zu sein, welche beide einfacher, betriebssicherer und ubersichtlicher auch eleganter in der Bauweise sind.

C. Die weitere Verarbeitung der Ofengase.

1. Chemismus der Oxydation, Absorption usw.

Um aus den heißen verdunnten, stickoxydhältigen Ofengasen ein handelsfahiges Produkt zu erhalten, muß man dieselben zunachst abkuhlen, ihnen

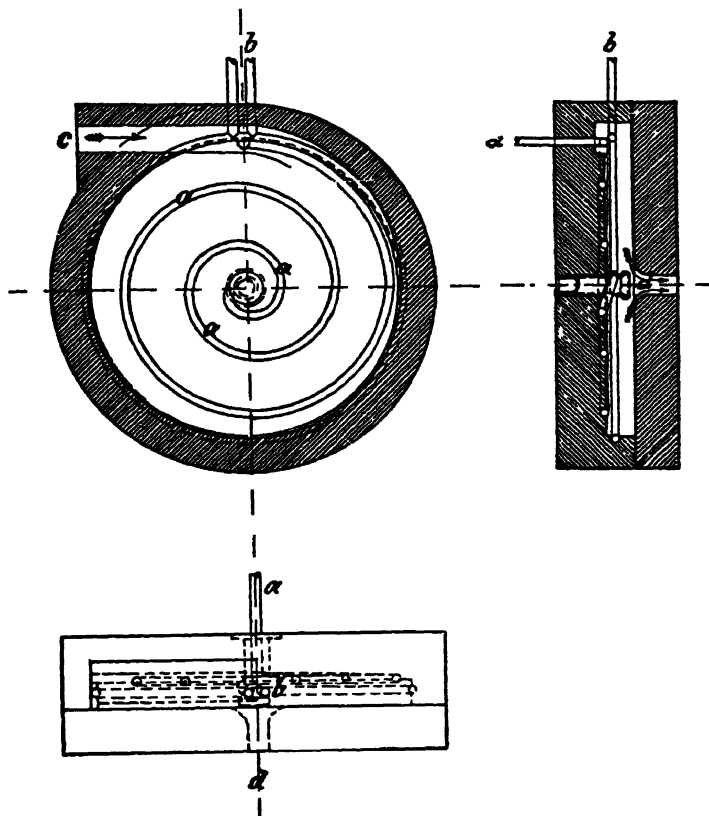
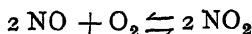



Abb 181.

das Stickoxyd entziehen und in Salpetersaure, Nitrit oder Nitrat uberfuhren.

Bei der Abkuhlung der, rund 1000 Grad heißen Gase, sucht man ihren Warmeinhalt naturlich nach Moglichkeit auszunutzen, es gelingt aber nur einen Teil derselben fur den Prozeß selbst (zum Eindampfen dunner Sauren usw.) nutzbar zu machen, der Rest wird für Dampfbildung verwertet.

Der Absorption des Stickoxyds muß eine Oxydation desselben zu Dioxyd nach

$$2\,NO + O_2 \leftrightarrows 2\,NO_2$$

vorangehen. Diese Reaktion ist mit einer Volumverringerung verbunden und verläuft exotherm. Durch Druckerhohung, sowohl, wie durch Temperaturerniedrigung muß sich das Gleichgewicht zugunsten des NO_2 verschieben Das Arbeiten unter erhohtem Druck hat sich aber in der Praxis hierbei nicht eingefuhrt, die hohe Verdunnung der Gase laßt sie unrentabel erscheinen. Im ubrigen ist die Reaktion eine solche dritter Ordnung [1]), welche nach der Geschwindigkeitsgleichung

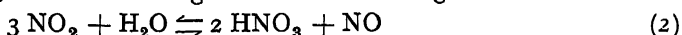
$$\frac{dx}{dt} = k\,[NO]^2 \cdot [O]$$

verläuft B o d e n s t e i n, welcher die Geschwindigkeiten gemessen hat [2]), ermittelte die Geschwindigkeitskonstanten

Temperatur	Geschw -Konstante fur Mole/ccm u. Minuten
0	$2{,}10 \cdot 10^6$
30	$1{,}69 \cdot 10^6$
60	$1{,}34 \cdot 10^6$
90	$1{,}08 \cdot 10^6$

Die Geschwindigkeit der Dioxydbildung nimmt also mit steigender Temperatur a b. Diese Ergebnis widerspricht der allgemeinen Regel und man sucht es dadurch erklarlich zu machen, daß man die intermediare Bildung eines Zwischenproduktes, das nur bei tieferen Temperaturen bestandig sei, annimmt, welches schneller reagiert, als das Ausgangsprodukt

Bringt man ein Gemisch von Stickstoffdioxyd mit Wasser in der Warme zusammen, so bildet sich gemaß der Gleichung.

$$3\,NO_2 + H_2O \leftrightarrows 2\,HNO_3 + NO \qquad (2)$$

Salpetersaure unter Ruckbildung von Stickoxyd Mit kaltem Wasser verlauft die Reaktion hingegen nach der Gleichung

$$2\,NO_2 + H_2O \leftrightarrows HNO_3 + HNO_2 \qquad (3)$$

Da aber die neben Salpetersaure entstehende salpetrige Saure sehr zersetzlich ist, zerfallt sie in Stickoxyde

$$3\,HNO_2 \leftrightarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O \qquad (4)$$

$$2\,HNO_2 \leftrightarrows N_2O_3 + H_2O \qquad (5)$$

welche wieder in analoger Weise unter Salpetersaurebildung mit Wasser in Wechselwirkung treten

Das Stickstoffdioxyd polymerisiert sich ferner nach

$$2\,NO_2 \leftrightarrows N_2O_4 \qquad (6)$$

zu Stickstofftetroxyd.

Wahrend die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd nicht sehr schnell vor sich geht, ist die Geschwindigkeit mit welcher sich das Gleich-

---

[1]) Uber die etwas abweichende Ansicht R a s c h i g s , die aber uberholt sein durfte, cf Z f angew Chem XVII 1398, 1777 (1904) XIX 807, 857, 881 (1906) XX 694, 1713 (1907) XVIII 67, 281

[2]) Zeitschr f angew Chem 1909, 1153, 1918, 145, 247.

gewicht zwischen Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd einstellt, außerordentlich groß. Über 150 Grad ist die Dissoziation der Doppelmoleküle fast vollständig, bei 64 Grad hat sich aber das Gleichgewicht soweit zugunsten der Doppelmoleküle verschoben, daß nur die Hälfte des Produktes noch als rotbraunes Dioxyd, die andre Hälfte bereits in Form der farblosen Doppelverbindung vorliegt, unter 64 Grad herrscht die Doppelverbindung vor und bei 0 Grad ist nahezu alles Dioxyd bereits in diese übergegangen, welche bei 9 Grad farblose Krystalle bildet.

Auch das Tetroxyd reagiert mit Wasser nach:

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3 \quad (7)$$

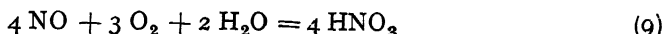
Nach Untersuchungen von Förster, Burchardt und Fricke[1]) wird bei der Einwirkung nitroser Gase auf Wasser primär wesentlich Tetroxyd in Wasser gelöst und diese Reaktion dürfte die vorherrschende sein.

Die Verhältnisse werden noch dadurch verwickelt, daß Stickoxyd mit Stickstoffdioxyd nach.

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3 \quad (8)$$

zu Trioxyd (oder Sesquioxyd) zusammentritt. Obwohl nach Dampfdichtemessungen nur unerhebliche Mengen dieses Körpers in das Gleichgewicht eingehen, reagiert ein Stickstoffdioxyd-Stickoxyd-Gemisch bei Vorhandensein gleicher Anteile beider Komponenten stets wie Trioxyd. Auf Grund der Untersuchungen von Le Blanc[2]) und Förster[3]) erklärt sich dies wohl durch die Reaktionsfähigkeit dieses Stoffes und die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen diesen drei Oxyden.

Nun sind sowohl NO, wie NO_2, N_2O_3 und N_2O_4 in Salpetersäure löslich, in so höherem Grade, je konzentrierter die Salpetersäure ist und dies hat zur Folge, daß der wirkliche Verlauf der Reaktionen, welche durch die Bruttoformel.

$$4\,NO + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3 \quad (9)$$

ausgedrückt wird, einen recht komplizierten Weg geht, und nicht bis zu hochkonzentrierter Salpetersäure führt, sondern, bei der Absorption etwa einprozentiger Stickoxydgase, wie sie der elektrische Ofen liefert, in der Regel nur bis zu etwa 30 %iger Säure (bei der Absorption der, etwa 70 %igen Stickoxydgase, welche man bei der katalytischen Verbrennung des Ammoniaks gewinnt bis zu höchstens 50 %iger Säure) Zwischen den nitrosen Gasen und der gebildeten Säure stellt sich eben ein Gleichgewicht ein, welches sich mit Erhöhung der Stickoxydkonzentration zugunsten der Salpetersäure verschiebt Praktisch erreicht man dieses Gleichgewicht freilich nicht, weil die Vereinigung der nitrosen Gase mit Sauerstoff und Luft zu Salpetersäure nur dann schnell vor sich geht, solange die Konzentration der Salpetersäure niedrig bleibt, sich aber bei steigender Salpetersäurekonzentration so

---

[1]) Z f angew Chem 1920, 113 ff andere theoretische Untersuchungen cf Steinmetz, Chem Met Eng XXII 299, Burdick u Freed, J Amer. Soc XLIII 428 Rideal, J Ind Eng Chem XII 531.

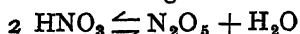
[2]) Z f Elektrochemie XII 541 (1906)

[3]) Z f angew Chem XXIII 2017 (1910)

weit verzogert[1]), daß man die Dauer der Einwirkung zu sehr ausdehnen und viel zu große Apparaturen verwenden mußte, um bis zum Gleichgewicht zu gelangen. Man begnugt sich daher lieber damit, etwas schwächere Sauren herzustellen und sie dann durch Eindampfen oder mittels Schwefelsaure zu konzentrieren.

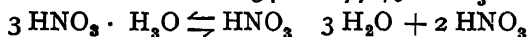
Das Eindampfen fuhrt allerdings auch nicht bis zu hochkonzentrierter, sondern nur bis zu einer Saure von 66—68 % HNO_3, weil bei dieser Konzentration Dampf und flussige Phase dieselbe Zusammensetzung haben (Siedepunkt 122 Grad).

In noch konzentrierteren Sauren kommt außer den bisher aufgefuhrten auch noch das Gleichgewicht

$$2\ HNO_3 \leftrightarrows N_2O_5 + H_2O$$

in Betracht.

Bei der Behandlung der nitrosen Gase mit Wasser bzw mit verdunnten Säuren spielen sich sämtliche Reaktionen 1—9 nebeneinander ab, wobei hohere Stickoxyd- bzw. -dioxyd und -tetroxydkonzentrationen und relativ niedere Temperatur, gunstig sind Die geloste salpetrige Säure (deren Gegenwart man an der grünlichen Farbung der Saure erkennt), hemmt den Fortschritt der Salpetersaurebildung, ihre Konzentration muß deshalb moglichst nieder gehalten werden (z. B. durch Durchblasen von Luft bzw. von nitrosem Gas) Die Strömungsgeschwindigkeit der nitrosen Gase ist auf die erzielte Säurekonzentration von großtem Einfluß, je großer dieselbe ist, desto mehr Stickoxyd wird zwar cet. par. in der gleichen Zeit absorbiert, aber desto tiefer sinkt die erreichbare Saurekonzentration, während man bei langsamem Gasstrome zwar konzentriertere Saure erhalt, aber nur ein geringeres Quantum von Stickoxyden in solche uberfuhrt Bei der Bildung konzentrierter Saure spielt auch die Menge Peroxyd eine Rolle, welche vom Gasstrom in Gasform wieder weggefuhrt wird.

Zu hohen Saurekonzentrationen kann man bei Anwendung uberschussigen Tetroxyds gelangen, welches auch die Geschwindigkeit des Umsatzes dadurch beschleunigt, daß es den beiden Hydraten der Salpetersaure, welche bei Säurekonzentrationen zwischen 54 und 77 % HNO_3 im Gleichgewichte

$$3\,HNO_3 \cdot H_2O \leftrightarrows HNO_3\ 3\,H_2O + 2\,HNO_3$$

stehen, nicht nur Wasser unter Bildung von Salpetersaure und salpetriger Säure nach Gleichung (7) entzieht, sondern auch Salpetersaure daraus in eine zweite Phase uberfuhrt.

Salpetersaure und Stickstoffperoxyd sind namlich nur oberhalb 54 Grad in allen Verhaltnissen mischbar. Unterhalb dieser Temperatur bilden sich beim Vermengen genugender Mengen beider Verbindungen zwei Schichten, deren obere durch Tetroxyd gebildet wird, welches wasserfreie HNO_3 gelost enthält, wahrend die untere aus einer Losung von Tetroxyd in Salpetersaure besteht. Durch die Aufnahme von HNO_3 wird der Siedepunkt des Tetroxyds

---

[1]) Klaudy fuhrt die Verzogerung der Reaktion auf Hydratbildungen, also auf die raschere Abnahme des fur den Umsatz erforderlichen verfugbaren Wassers zuruck (Z f Elektrochemie XII 547) Kuster und Kremann erhielten beim Ausfrieren 77%iger HNO_3 ein Hydrat $HNO_3 \cdot H_2O$, von 54%iger Saure ein Hydrat $HNO_3\ 3\,H_2O$ (Z f anorgan Chem. XLI (1904)

(+ 22 Grad bei Atmospharendruck) soweit erhöht, daß die Lösung auch bei hoheren Temperaturen flussig bleibt Die gegenseitige Löslichkeit beider Verbindungen ist nach Pascal und Garnier[1]).

Loslichkeit von

Tetroxyd in wasserfreier HNO_3		wasserfreier HNO_3 in Tetroxyd	
Temperatur	% NO	Temperatur	% HNO_3
— 11 Grad	48	— 13,25 Grad	2,75
— 0,8 „	50	— 5 „	4,20
+ 15 „	55	+ 5 „	5,20
+ 20 „	55,7	+ 19,5 „	7,15
+ 35 „	62,5	+ 40 „	10
+ 50 „	70	+ 55 „	20
+ 56 „	77,5 ⟷	+ 56 „	22,5

Ein Wassergehalt der Saure druckt die Löslichkeit des Tetroxyds in derselben herab, in die (obere) Tetroxydschicht tritt praktisch nur wasserfreie HNO_3 uber. Behandelt man also Salpetersaure mit soviel überschüssigem Tetroxyd, daß sich eine obere Schicht von Tetroxyd bilden kann, trennt beide Schichten und blast das überschussige Tetroxyd ab, so hinterbleibt aus der oberen Schicht eine nahezu vollkommen wasserfreie Saure Die Farbwerke Hochst[2]) bez. Moest und Nitrum A.-G.[3]) geben dafür folgendes Beispiel an

15 Gew -Teile 81 %iger Salpetersaure werden mit 30 Gew -Teilen flussigem Stickstoffperoxyd geschuttelt, es bilden sich zwei Schichten. Aus der oberen hinterbleibt nach dem Abblasen des uberschussigen Peroxydes eine Saure von 98—99 % HNO_3, aus der unteren eine solche mit nur 75 % HNO_3 Von den 15 % Saure werden somit 11,17 % in verdunntere Saure in die untere Schicht, 3,83 % (das sind nahezu 28 % der angewendeten Saure) in praktisch wasserfreie Saure uberfuhrt Vom Wasser der ursprunglichen Saure verbleiben 97,89 % in der unteren Schicht und nur 2,11 % gehen in die Tetroxydschicht uber

Hingegen kommt man bei der Behandlung von Salpetersaure mit uberschussigem gasformigen Peroxyd kaum uber Konzentrationen von 80 % HNO_3 hinaus, weil bei Anwendung stromender Gase, die fur die Ausnutzung des Peroxydes gunstigsten Bedingungen: kleiner Sauerstoffuberschuß (um die Fortfuhrung gasformigen Tetroxyds aus der Saure hintanzuhalten) und kleine Strömungsgeschwindigkeit fur die daneben erforderliche grundliche Durchmischung der Reaktionslosung mit Sauerstoff sehr ungunstig sind[4])

Die Verarbeitung großer Mengen von dunner, auf hochkonzentrierte Salpetersaure ist ein Problem, welches erst im letzten Vierteljahrhundert große Bedeutung gewonnen hat. Vorher bildete es keine Schwierigkeiten, die geringen Mengen verdunnter Salpetersaure, welche bei deren Herstellung abfielen, zu verwenden. Erst die synthetischen Verfahren, welche

[1]) Bulletin s c Chim (4) XXV 315 (1919)
[2]) D R P 296 908
[3]) U S A Pat 1 180 061
[4]) Forster, Burchardt u Fricke l. c.

verdunnte Saure in ungeheuren Mengen lieferten, sowie der (ganz besonders im Weltkrieg) gesteigerte Bedarf nach hochkonzentrierter Saure verlangten die Ausarbeitung von praktisch brauchbaren, im Großen ausfuhrbaren Methoden zur Bereitung starker Salpetersaure aus Dunnsaure

Bisher haben zwei Methoden zum Ziele gefuhrt:

1. Die Anwendung von Schwefelsaure zur Konzentrierung verdunnter Salpetersaure, bei welcher man dampfformige Salpetersaure der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure aussetzt.

Dieses, von Pauling in die Salpetersaure-Hochkonzentrierung eingeführte Verfahren erfordert eine relativ einfache Apparatur und arbeitet seit der Überwindung mancher Schwierigkeiten, besonders solcher der Materiale sehr zufriedenstellend

2. Die, zuerst von Vietinghof-Scheel[1]) angebahnte „synthetische“ Methode der Bildung hochkonzentrierter Salpetersaure aus Stickstofftetroxyd, Sauerstoff und Wasser, bzw. der Behandlung wassriger, synthetisch gewonnener Salpetersäure mit Peroxyd. Ihr Chemismus wurde im vorhergehenden dargelegt. Die Methode hatte erst erhebliche technische Schwierigkeiten zu uberwinden. Sie erfordert eine kompliziertere Apparatur und die Anwendung tieferer Temperaturen und ist auch nicht gefahrlos, hat aber dennoch Bedeutung erlangt. Sie wird von den Hochster Farbwerken[2]), der Norsk-Hydro-Elektrisk-Kvaelstofaktieselskab, der Nitrum A.-G. usw. angestrebt

Im folgenden werden nur die Durchführungsformen, welche besonders typisch sind und praktisch verwertet werden, in großen Zugen beschrieben. Hinsichtlich der vielen Abarten in der Durchführung der noch in Entwicklung befindlichen Verfahren und Apparate muß auf die Patentliteratur verwiesen werden[3])

2. Praktische Ausführungsformen.

Praktisch erfolgt die Absorption der abgekuhlten nitrosen Gase fast ausnahmslos in Reaktionsturmen, welche mit Fullkorpern beschickt sind, um die Beruhrungsflache Gas — Flussigkeit zu vergroßern. Eine Reihe solcher Türme werden hintereinandergeschaltet und von den Ofengasen und vom Wasser im Gegenstrom durchflossen. Davon abweichend will die Salpetersaure-Industrie-Gesellschaft[4]) so verfahren, daß sie die nitrosen Gase bei einer bestimmten Temperatur mit Wasserdampf sattigt und hierauf einer Abkuhlung aussetzt, damit sich ein Teil des Wassers dabei in Form eines feinen Nebels abscheide, welcher dem Gase eine große Oberflache darbietet. Die Verwendung von Fullkorpern soll dadurch entbehrlich gemacht und das Volum des Absorptionsturmes vollig ausgenutzt werden konnen.

Bei der Absorption durch Wasser gelingt es 97—98 % der nitrosen Gase in 30—40 %ige Salpetersaure uberzufuhren, der Rest wird durch kraftigere Absorptionsmittel gebunden Ganz feine Saurenebel, welche sich aus sehr

---

1) D R P 225 706.
2) D R. P 249 328, 296 809
3) cf z B Brauer, d'Ans Fortschritte
4) D R. P. 196 112, 205 018

verdunnten Restgasen bilden konnen, werden auch auf elektrostatischem Wege niedergeschlagen, z. B. in Cotrell-Apparaten.

Die Details der Prozedur, welche bei der Absorption befolgt wird, sind naturlich von Fabrik zu Fabrik verschieden, wie denn auch die Produkte verschieden sind, auf welche die einzelnen Werke arbeiten.

Zur Gewinnung von Salpetersaure sind große Reaktionsraume erforderlich, weil die Absorption im ganzen ziemlich langsam vor sich geht, man kann sie beschleunigen, wenn man sie bei Gegenwart alkalischer Erden, Soda oder dgl. durchfuhrt, man gewinnt dabei Nitrit, welches durch Eindampfen und Auskrystallisieren isoliert werden kann Diese Gewinnung von Nitrit hat allerdings keinen sehr großen Umfang angenommen, weil diese Restgase (das sind die noch unabsorbiert gebliebenen, aus den letzten Absorptionsturmen entweichenden Anteile), ohnedies vielfach mit Soda absorbiert werden und dabei technisch reine Nitrite in großeren Qualitaten ergeben, als sie von der chemischen Industrie verbraucht werden Nitrit ist immerhin ein gesuchter Hilfsstoff, welcher, wenn auch nicht in allzu großen Quantitaten für die Herstellung gewisser organischer Verbindungen gesucht ist und dessen Bereitung in reiner Form auf diesem Wege am einfachsten gelingt.

Bei der Absorption der nitrosen Gase in wassrigen Losungen von Alkalien oder alkalischen Erden entsteht ein Gemisch von Nitrit und Nitrat Nitrite lassen sich durch uberschussige Salpetersaure unter Abspaltung nitroser Gase in Nitrate umwandeln (in einer den Gleichungen 3—5 entsprechenden Reaktion). Fuhrt man Gas und Absorptionsflussigkeit einander auf hinreichend langem und genugende Beruhrungsflachen bietendem Wege im Gegenstrom entgegen, so kann man aus dem ersten Turme (in welchem das frische Gas eintritt und durch den die Flussigkeit als letztes herabrieselt) praktisch reine Nitratlosung gewinnen, wahrend im letzten Turme vorwiegend Nitrit gebildet wird

Zu Nitraten kann man aber auch auf dem Umwege gelangen, die verdunnte bei der Absorption mit Wasser erhaltene Salpetersaure durch Alkalien, Erdalkalien oder deren Karbonate zu neutralisieren und die so erhaltenen Losungen einzudampfen Diese Methode ist diejenige welche die ausgedehnteste Verwendung findet [2])

a) Arbeitsweise der Norsk-Hydro.

Zuerst in Notodden angewendet, wurde diese Arbeitsmethode dann in allen Birkeland-Anlagen adoptiert In Notodden wurde die bei der wassrigen Absorption erhaltene ca 30 %ige Saure fast ausschließlich durch Neutralisation mittels Kalkstein auf Kalksalpteter („Norge-Salpeter") verarbeitet [1]) Dazu brachte man Kalkstein in Granitkuten mit der Saure zusammen, zog die Lauge nach Aufhoren der Kohlensaureentwicklung ab

[1]) Das Eindampfen sucht Schlosing dadurch zu umgehen, daß er die nitrosen Gase bei hoherer Temperatur in Gegenwart von Wasserdampf auf feste Oxyde, Hydrooxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien einwirken laßt um direkt festes Nitrat herzustellen, aus welchem sich konzentriertere Stickoxyde durch Erhitzung austreiben lassen Besonders gunstig soll die Behandlung von Magnesiumoxyd sein (D R P 210 167, 232 926 der Badischen Anilin-Sodafabrik)

[2]) Die Badische Anilin-Sodafabrik will nach dem D R P 374 220 nitrose Gase bei Temperaturen unter 1200 auf festes Alkalikarbonat einwirken lassen

nd dampfte sie auf ca. 80 % ein, ließ sie dann durch Abkuhlung (bei An-'endung maschineller Vorrichtungen vorzugsweise in Blattform) erstarren, ranulierte und verpackte das grauweiß gefärbte, grobkörnige Produkt (even-ıell unter Zusatz von etwas feingesiebtem gelöschtem Kalk zur Trockenhal-ıng) in Fasser. Das so gewonnene Dungemittel laßt sich gut ausstreuen nd enthalt ca. 13 % gebundenen Stickstoff.

Abb. 182.

Bei Vergroßerung der Fabriken, wurde in den Birkeland-Anlagen ıßer auf Kalksalpeter (welches lange Zeit wohl das einzige Produkt der Fa-ıkation bildete) auch vielfach auf Salpetersaure gearbeitet.

Die wässrige Absorption erfolgt bei den Birkeland-Anlagen in ʼstemen von je 6 Turmen und zwar in den ersten 5 Turmen (3 Saure-rme, 2 fur alkalische Absorption), nach dem Rieselprinzip und in einem :zten, mit Stuckkalk beschickten Turm Die ersten zwei Turme dienen ·rzugsweise zur Oxydation des NO, sie werden aus Granitplatten zu-mmengesetzt, an den Stoßfugen mit Gummischnur gedichtet und mit sen armiert. Der norwegische, kalkfreie Granit hat sich fur diese Zwecke nd zur Herstellung der fruher erwahnten Neutralisationskufen) gut bewahrt, lkhaltiger Granit ware naturlich unverwendbar.

Die folgenden Absorptions-Turme sind aus Sandsteinplatten gebaut. le sind mit Fullstucken aus Quarz, Granit oder dgl. beschickt. Ihre Hohe

erreicht 10 m bei einem Querschnitt von 2 · 2 m. Verteilungsapparate sorgen für die zweckentsprechende Berieselung mit Flüssigkeit (Abb. 183). In den letzten Turm leitet man Wasser in entsprechend bemessenem Strome ein, sammelt die beim Herabrieseln gebildete Dünnsäure in einem Steinzeuggefäß, aus welchem sie mittels Pumpe zum Verteiler des dritten (vorletzten) Gefäßes befördert wird usw., bis die Säure den ersten Turm mit einer Konzentration von 20 bis

Abb 183

höchstens 40 % verläßt, 80—82 % der Stickoxyde werden in den Säuretürmen absorbiert Für die Herstellung von Kalksalpeter stark genug, muß diese Turmsäure für andere Zwecke weiter konzentriert werden In den 2 alkalischen Türmen wird vorzugsweise $NaNO_2$ mittels Soda gewonnen. 15—17 % der Stickoxyde werden darin absorbiert

Anstatt die letzten Reste nitroser Gase mit Sodalösung zu absorbieren, kann man die Absorption auch mittels Trinatriumphosphatlösung durchführen, sie erfolgt dabei ebenso glatt, sie liefert ein Gemisch saurer Natriumphosphate mit Natriumnitrit und Natriumnitrat, aus welchem sich nach dem Einengen und Erhitzen z. B durch heiße Ofengase, nitrose Gase unter Rückbildung von Trinatriumphosphat wieder austreiben lassen, welche sich den Heizgasen beimengen und mit ihnen weiter verarbeitet werden.

Die in den Türmen unabsorbiert gebliebenen Stickoxyde können noch in einem aus imprägnierten Holz gezimmerten, mit Ziegeln ausgelegten Turm

mit Kalkmilch gewaschen werden In einem letzten Turm wird endlich das Restgas uber Stückkalk gefuhrt und gelangt von dort durch einen Ventilator aus Steinzeug oder Aluminium, welcher die ganze Gasbewegung regelt und der durch die Volumenabnahme, welche die Abkühlung der Gase wahrend der Absorption begleitet, unterstutzt, einen Minderdruck im Ofen erzeugt, ins Freie. Sie führen noch 2—3 % unabsorbierte Stickoxyde mit sich fort

Bei der Abkuhlung der Gase wird, vor der Absorption, der großte Teil ihres Warmeinhaltes in Rohrenkesseln, welche teils zur Dampferzeugung, teils zur Konzentrierung der Nitratlosung bzw der Turmsaure und Schwefel-

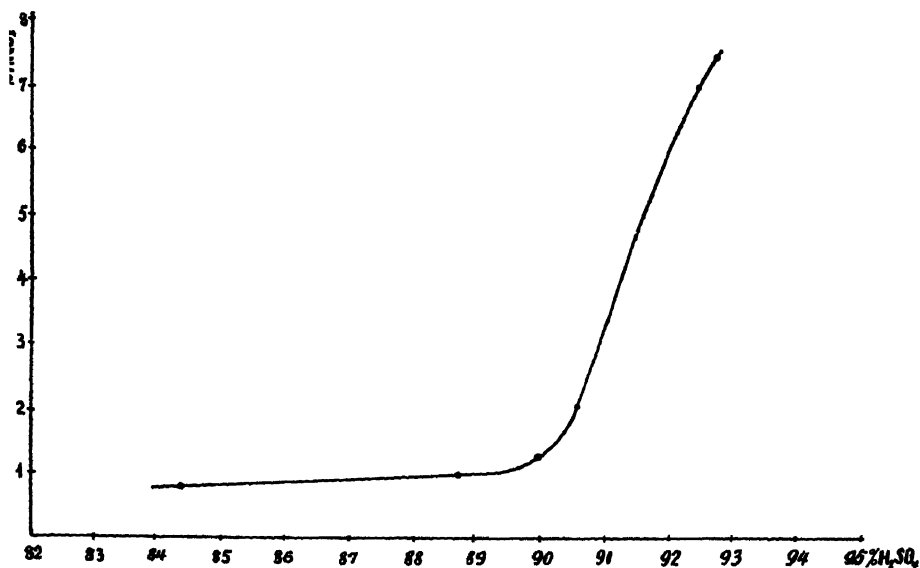



Abb. 184

saure dienen, nutzbar gemacht. Die Ofengase, welche mit einer Temperatur von ca 1000 Grad eintreten, werden dabei bis auf etwa 200 Grad abgekuhlt, ihre weitere Temperaturerniedrigung bis auf ca. 50 Grad erfolgt in Kuhlapparaten, welche sie in Aluminiumrohren durchlaufen, die außen mit Wasser berieselt werden Mit ca 50 Grad treten sie in den ersten Turm ein.

Die aus diesem gewonnene Salpetersaure kann durch Eindampfen bis auf hochstens 66—68 % (s S 260) konzentriert werden, starkere Sauren erhalt man nur mittels Wasserentziehung durch Schwefelsaure oder durch Behandeln mit Stickstoffperoxyd

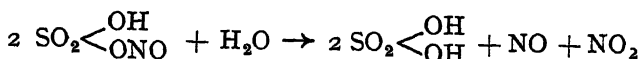
Die Norsk-Hydro stellt aber 67 %ige Salpetersaure neuerdings ohne Eindampfen dadurch her, daß sie die nitrosen Gase durch intermediare Bildung von Nitrosylschwefelsaure anreichert und das dabei gewonnene N_2O_3 in Gegenwart von Luft auf Wasser einwirken laßt [1])

Aus nicht allzustarker Schwefelsaure laßt sich Nitrosylschwefelsaure

---

[1]) D R P 318 091 (1916).

durch Destillation, Erhitzen und Ausblasen u dgl. vollstandig austreiben, wahrend sie von hochkonzentrierter Saure hartnackig zuruckgehalten wird. Dieses Verhalten wird durch beistehende Kurve vor Augen gefuhrt, in welcher die Abszissen die Konzentration der Schwefelsaure, die Ordinate die nicht austreibbaren Mengen von Stickstoffoxyden darstellt (letztere als Prozente HNO_3 ausgedruckt) und aus welcher hervorgeht, daß die Austreibung bei steigender Schwefelsaurekonzentration bis zu 90 %iger Saure langsam, dann aber sehr rasch abzunehmen beginnt und sehr unvollstandig wird. Da gleichzeitig aber die Löslichkeit der Nitrosylschwefelsäure mit sinkender Schwefelsaurekonzentration abnimmt, gibt es fur die Durchführung der angestrebten Reaktion·

$$2\,SO_2{<}^{OH}_{ONO} + H_2O \rightarrow 2\,SO_2{<}^{OH}_{OH} + NO + NO_2$$

ein Konzentrationsoptimum, welches bei ca. 90 % Schwefelsaurekonzentration liegt

Die Norsk-Hydro verfährt nun so, daß sie 90 %ige Schwefelsaure durch die heißen, verdunnten nitrosen Gase in Gußeisenkesseln, welche mit Dephlegmatoren verbunden sind, deren Rohre mit kleinen Quarzstucken ausgesetzt sind, erhitzt Dabei entweichen Dampfe von verdunnter Schwefelsaure und diese treffen im Dephlegmator mit Nitrosylschwefelsaure zusammen, welche von oben aufgegeben wird. Bei diesem Zusammentreffen reagiert sie mit der heißen, etwas Wasser enthaltenden Saure im Sinne obiger Gleichung unter Entwicklung von N_2O_3 (bzw $NO + NO_2$) und Rückbildung von Schwefelsäure Die Gase werden oben abgefuhrt und liefern bei der Absorption in Wasser unter Zufuhr einer richtig bemessenen Luftmenge 67 %ige Salpetersaure (oder sie dienen zur Herstellung von flüssigem N_2O_4), wahrend die Schwefelsaure aus dem Kochkessel in denitriertem Zustande kontinuierlich abfließt Nach ihrer Abkuhlung kann man sie ohne weiteres wieder zur Absorption von Stickoxyden wieder verwenden, die dabei neugebildete Nitrosylschwefelsaure dem Dephlegmator wieder aufgeben usw

Die Norsk-Hydro hat Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter Salpetersaure mittels Schwefelsaure [1]) und mittels N_2O_4 [2]) ausgearbeitet. Da die ersten den weiter zu besprechenden Paulings kaum ebenburtig, die letzteren wohl noch nicht abgeschlossen sind, sei hier auf die unten angeführten Patente dieser Firma verwiesen

b) Arbeitsweise Paulings.

Die von Pauling geleitete Anlage in Patsch, welche vorzugsweise auf hochkonzentrierte Salpetersaure arbeitet, verfahrt bei der Absorption und Konzentrierung etwas anders

Die Ofengase werden zunachst durch „Umlaufluft" abgekuhlt, zur Konzentrierung von Schwefelsaure und zur Dampfbildung verwendet, sodann in 4 stehenden eisernen Rohrenkesseln sog „Winderhitzern" in Gegenstrom zu frischer Luft gefuhrt, welche sie vorwarmen, wahrend sie sich selbst bis auf ca 160 Grad abkuhlen Nun treten sie in einen, etwa 10 m hohen, zylindrischen

1) D R P 278 867, 292 385, 289 745, 300 897, 305 915, 323 961, 336 811
2) D R P. 325 636, 340 360, 372,245, 336 011

Turm von 5,5 m Durchmesser ein, der mit Fullstucken ausgesetzt ist und in welchem sie von herabrieselndem Wasser bis auf etwa 30 Grad abgekühlt werden, um in einen etwa 20 m hohen und 8 m weiten Turm durch den uberschussigen Sauerstoff oxydiert zu werden In einem aus 7 Absorptionstürmen bestehenden Absorptionssystem, deren erste mit Wasser (bzw. Dünnsaure), deren letzte mit Sodalosung berieselt werden, gewinnt man nun aus dem Hauptteil der nitrosen Gase eine Salpetersäure von ca 30 % (22—23 Grad Bé) wahrend der durch Sodalosung absorbierte Rest (ca. 20 %) als Nebenprodukt eine Losung liefert, welche neben 1—1,5 % Natriumnitrat 17—18 % Natriumnitrit enthalt Sie wird mit Salpetersaure behandelt und durch Kristallisation auf reines Natriumnitrat verarbeitet, die bei der Behandlung mit Salpetersäure entweichenden nitrosen Gase werden in den Oxydationsturm zuruckgeführt.

Wahrend die Patscher Fabrik lange Zeit nur auf eine Salpetersaure von 60—65 % arbeitete, stellt sie seit einer Reihe von Jahren hochkonzentrierte Salpetersaure als Hauptprodukt nach dem schonen, von Pauling nach Überwindung bedeutender Materialschwierigkeiten gut durchgebildeten und mit großem Erfolg in die Technik eingefuhrten Konzentrationsverfahren mittels Schwefelsäure [1]) her. Die Konzentrierung wird in zwei Stufen vorgenommen. Die vom Absorptionssystem gelieferte, etwa 30 %ige Saure wird in „Heißturmen" mittels der noch etwa 600—700 Grad heißen noch nicht oxydierten Ofengase zu einer etwa 50 %igen Saure vorkonzentriert. In diesen „Heißturmen", welche etwa 10 m hoch und 1 m weit sind, fließt die Säure dabei von oben herab, wahrend die Ofengase im Gegenstrom seitlich von unten eingefuhrt im Turm emporstreichen, welchen sie oben in wassergesattigtem, mit Salpetersauredampfen (etwa 35 % der aufgegebenen Menge) beladenen Zustand und einer Temperatur von 60—70 Grad verlassen Sie werden nun durch ein System von luftgekuhlten Steinzeugrohren gefuhrt, in welchem sich dunne Salpetersaure absetzt (die wieder der Fabrikation zugeführt wird), während sich das Gas weiter abkuhlt und dem Oxydations- und Absorptionssystem zugeführt wird. 65 % des in der aufgegebenen Dünnsaure enthaltenen HNO_3 lassen sich in den Heißturmen in 50 %ige Saure uberführen.

Diese ca. 50 %ige Saure wird im Verhaltnis 1 Mol Salpetersaure auf 4—5 Mol Schwefelsaure gemischt, im heißen Zustande mit Luft abgetrieben [2]). Abb. 185 zeigt die dabei verwendeten, etwa 6,5 m hohen, ca 1 m weite Kolonnen, in welche die Salpetersaure aus dem mit Dampfmantel umschlossenen Behälter *a*, die konzentrierte Schwefelsaure aus dem ahnlich geformten Behalter *b* zugefuhrt wird Beide Sauren treten mit einer Temperatur von 90—95 Grad in die Kolonne ein, in welcher sie sich miteinander mischen [3]). Ein bei *d* eingeleiteter Luftstrom treibt die Salpetersaure aus dem Gemisch ab Die konzentrierte Schwefelsaure erniedrigt den Dampfdruck des Wassers im ternaren Gemisch so weit, daß bei Verwendung einer Salpetersaure, welche

---

[1]) D R P 257 809, 274 165

[2]) D R P 299 774, 305 553

[3]) In analoger Weise wird nach dem D R P 310 081 von Bayer so stark vorgewärmte Schwefelsaure verwendet, daß ihre Warmeeinheit mit der Vermischungswarme zum Austreiben mit Luft hinreicht

nicht wesentlich weniger wie 50 % HNO_3 enthalt, fast nur HNO_3 zu verdampfen vermag [1]) Der mit diesen HNO_3-Dampfen beladene Luftstrom verläßt den Turm oben und tritt in den Rohrenkondensator *e* ein, in welchem 7—10 t 96—98 %ige Salpetersaure in 24 Stunden niedergeschlagen wird, die unten abfließt, wahrend die von Salpetersaure befreite Luft entweicht. Die deni-

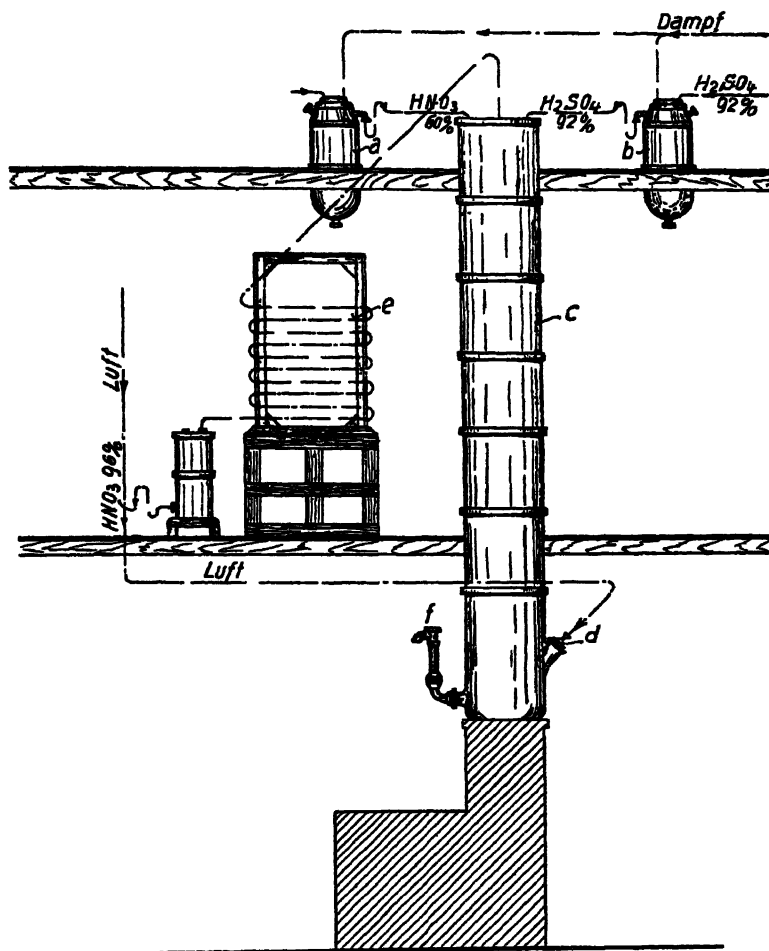



Abb. 185

trierte, nunmehr etwas verdunnte Schwefelsaure tritt aus der Kolonne unten aus und muß durch Erhitzen mit Ofengasen (Warmeverbrauch ca 8500 Kalorien) wieder auf 94—95 % konzentriert werden, um neuerdings dem Prozesse zugefuhrt zu werden Eine weitergehende Konzentrierung der Schwefelsaure uber 95 % hinaus, wurde die Rektifikation der Salpetersaure

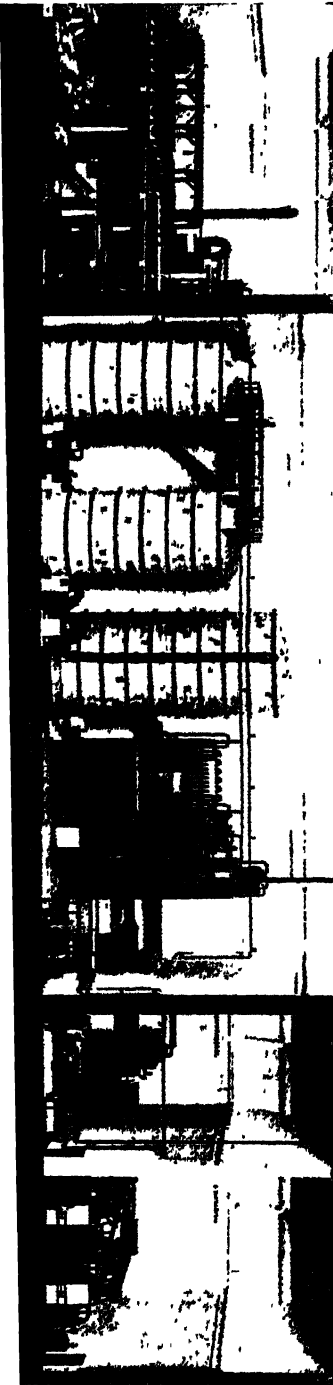
[1]) cf. Saposchnikoff. Z. f. phys Chem. XLIX 697 (1904) LI 609 (1905).

nur in geringem Maße erleichtern und ist wegen des dabei unverhältnismaßig steigenden Warmeverbrauches, unrentabel.

Nach dem Zusatzpatent 274 764 von P a u l i n g soll sogar eine Konzentrierung der Schwefelsaure auf blos 80 % genugen, wenn man die abdestillierende Salpetersaure in Fraktionen auffangt und die ersten Fraktionen dem Ausgangsgemisch wieder zusetzt. Dadurch wird die Salpetersaure im Ausgangsgemisch angereichert, so daß man trotz Anwendung einer schwacheren Schwefelsaure ein ahnliches Gemisch erhalt, aus welchem man hochkonzentrierte Salpetersaure als Destileat gewinnen kann.

Die Absorptionsturme, welche die Anlage in P a t s c h aufgestellt hat, bestehen aus säuerfesten Steinen, nach der Konstruktion der Fa. S t e u l e r & Co. (Coblenz a. Rhein), die Gasbewegung wird durch Ventilatoren aus Aluminium oder Steinzeug bewirkt, welche das System unter geringem Unterdruck halten, alle Säureleitungen sind aus Steinzeug, zum Teil auch aus Aluminium hergestellt (letzteres weist nur in reinem Zustande genugende Haltbarkeit auf), die für die Saurebewegung benutzten Pumpen bestehen aus 15 %igem Siliziumeisen Die fertige, hochkonzentrierte Saure wird in Aluminiumgefaßen versandt.

c) Arbeitsweise der Nitrum-A-.G.

Die N i t r u m - A -G arbeitete bis vor einigen Jahren vorzugsweise auf die Herstellung hochkonzentrierter Salpetersaure auf synthetischem Wege Die Ofengase werden zunächst unter Dampfkessel geleitet und dabei bis auf etwa 300 Grad, dann in einem Rohren-Kuhler bis auf etwa 40 Grad abgekuhlt, nunmehr in einem Oxidationsraum uberfuhrt, aus welchem sie nach erfolgter Oxydation in einen Gegenstromkuhler, endlich in einen Kondensator geleitet werden, in welchem sie bis auf — 70 Grad abgekuhlt werden Bei dieser Temperatur geht Stickstoffdioxyd nahezu quantitativ in die Doppelverbindung uber (s. S 259), welche sich als Schnee an den Kuhlrohren absetzt Das kalte, uberschussige Gas wird durch den Gegenstromkuhler zuruckgeleitet, dient daselbst zur Vorkuhlung der aus dem Oxydationsgefaß kommenden Gase und gelangt

durch einen Ventilator nach Erganzung durch Luft-Sauerstoff-Gemisch zuruck in den Ofen.

Die Kuhlung im Kondensator erfolgte mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen, die bei den in Frage kommenden Temperaturen noch flussig sind, und die man zwischen Kondensator und einer Kältemaschine, welche man mit Aethan als Arbeitsgas betrieb, zirkulieren ließ.

Periodisch ließ man das im Kondensator abgeschiedene feste Stickstofftetroxyd auftauen und konnte es in flussiger Form ohne Gefahr in eisernen Kesseln aufbewahren, auch in schmiedeeisernen Bomben versenden usw Behandelt man es im Gegenstrom mit Wasser in einer Sauerstoffatmosphare, so laßt es sich ohne weiteres in kurzester Zeit quantitativ in Salpetersaure von ca 70—80 % uberfuhren Diese Operation wird in kleinen Steinzeugturmen durchgefuhrt.

Man kann aber aus dieser Saure ohne Schwierigkeit praktisch wasserfreie Salpetersaure beim Durchleiten von Sauerstoff und Stickstoffperoxyd gewinnen [1]). Zweckmaßig ist es dabei, den Sauerstoffstrom durch flussiges Stickstoffdioxyd zu leiten, wobei bei Einhaltung bestimmter Temperaturen genau regelbare Mengen des Dioxyds dem Reaktionssystem zugefuhrt werden. Man kann zwar den Prozeß so leiten, daß dieses Gasgemisch vollständig absorbiert wird, man arbeitet aber doch lieber mit einem geringen Sauerstoffuberschuß und leitet das am Ende des Systems austretende Gas wieder zuruck.

Die Arbeit mit Tiefkuhlung hat sich bisher nicht besonders bewährt. Schon der Betrieb der Kaltemaschinen erfordert einen nicht unerheblichen Kraftaufwand, die Lagerung und Verarbeitung großer Mengen von Stickstoffdioxyd ist infolge der Giftigkeit des Gases nur mit großen Kautelen durchzufuhren. Viel bedenklicher ist es aber noch, daß das Stickstofftetroxyd mit organischen Stoffen gemischt, geradezu einen außerordentlich brisanten Explosivstoff bildet [2]) Undichtigkeiten im Kondensator konnen aber leicht zur Bildung solcher Gemische fuhren Eine schwere Explosion, welche 1917 in der Anlage der N i t r u m - A.-G in Z s c h o r n e w i t z auftrat und einen Teil der Anlage zerstorte, durfte auf diese Entstehungsursache zuruckzufuhren sein Man versuchte ein inertes Gas an Stelle der flussigen Kohlenwasserstoffe als Kaltetrager zu verwenden, aber eine zweite katastrophale Explosion, welche in der Anlage in B o d i o im Jahre 1921 auftrat, bestimmte die Gesellschaft, das ansonsten so elegante Verfahren der Abscheidung von Stickstofftetroxyd durch Tiefkuhlung zu verlassen, da sich außer Kohlenwasserstoffen, die sich als so verhangnisvoll erwiesen haben, kaum eine andere geeignete Kuhlflussigkeit ausfinden lassen konnte Auch die Fabrik in R h i n a hat die Tiefkuhlung der Gase aufgelassen

Die Gesellschaft arbeitet nunmehr nach einem, dem P a u l i n g schen verwandten, aber kaum ebenburtigen Verfahren, indem sie eine Mischung von Schwefelsaure und Salpetersaure in gußeisernen Retorten im Vakuum erhitzt und die erhaltenen Dampfe durch einen auf hochstens 60 Grad gehaltenen Dephlegmator leitet

Im Gegensatze hierzu hat die franzosische Gesellschaft „L' A z o t e F r a n ç a i s" (welche P a u l i n g - Oefen verwendet) neuerdings, und wie es

[1]) D R P 249 328
[2]) cf T u r p i n, D R P 26 936 (1882), K a s t Spreng- und Zundstoffe S 387.

heißt, mit gutem Erfolge die Tiefkuhlung eingefuhrt. Bei der Abscheidung des Stickstofftetroxyds in flussiger Form werden von ihr aber indifferente Gase an Stelle der Kohlenwasserstoffe benutzt

Es mag hier erwahnt werden, daß T o n i o l o (welcher dem Vernehmen nach mit der N i t r u m A.-G. gemeinsam arbeitet) die Kuhlung auch bei der Absorption der Ofengase in Wasser auf Grund seiner Untersuchungen nachdrucklich empfiehlt [1]). Die Geschwindigkeit des Oxydationsprozesses des NO zu NO_2 soll nach seinen Angaben mit steigender Temperatur abnehmen, tiefere Temperatur befordert die Polymerisation von NO zu N_2O_4, welches leichter mit Wasser Salpetersaure bildet. T o n i o l o empfiehlt daher, die Absorptionsturme (womoglich unter 0 Grad) zu kuhlen, was bisher nicht geschah und im ubrigen die Durchmesser der Absorptionsturme zu reduzieren.

Die oben genannte Gesellschaft „L'A z o t e F r a n ç a i s" soll tatsächlich durch Abkuhlung auf tiefe Temperaturen die Kondensation und die Ausbeute derart verbessert haben, daß die Leistung des P a u l i n g - Ofens auf 80 g HNO_3 pro Kilowattstunde gesteigert worden ist. (Vgl. S 243)

[1]) Giornale di Chimica Industriale ed Applicata IX, pag. 9 ff.

VII. Kapitel.

Aluminiumnitrid.

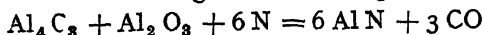
Die Lebhaftigkeit mit welcher Aluminiummetall, Aluminiumkarbid usw. bei höherer Temperatur mit Stickstoff unter Bildung von Aluminiumnitrid in Wechselwirkung treten einerseits, die Leichtigkeit, mit welcher das gebildete Nitrid andrerseits unter Ammoniakentbindung und Tonerdeabscheidung durch kochendes Wasser zerlegt wird, haben O. Serpek hoffen lassen, einen technisch gangbaren Weg zu finden, um den Luftstickstoff uber Aluminiumnitrid in Ammoniak uberzufuhren und diese Reaktion durch gleichzeitige Gewinnung reiner Tonerde aus ungereinigtem Bauxit besonders wirtschaftlich zu gestalten. Seine langjahrigen Bemuhungen fuhrten dazu, daß sich eine wirkliche Industrie der Nitride entwickelte, auf welche man große Hoffnungen setzte. In Niedermorschweiler bei Mulhausen (Schweiz), baute Die Internationale Nitridgesellschaft in Zurich die erste Anlage (1909). Die Société Générale des Nitrures, welche Eigentumerin der Serpek-Patente wurde, errichtete eine Fabrik in St. Jean de Maurienne (Savoyen) und verkaufte dann die Serpek-Patente fur den Preis von 8 Millionen Frs. an die Société d'Aluminium Francaise. Weitere Fabriken sollten in Arenda (Norwegen) und in Whitnay (Nord-Carolina) in Betrieb gebracht werden, und alle Welt erwartete recht viel von dieser neu erstehenden Industrie, dann wurde es aber ganz still, die erwarteten Erfolge blieben aus, oder sie konnten wenigstens nicht mit den andern Verfahren, zur Bindung des Luftstickstoffs Schritt halten, welche sich mittlerweile entwickelt hatten, und so gebuhrt zwar O. Serpek das unbestreitbare Verdienst, als erster ein aussichtsvolles Verfahren angebahnt und zu einer Ausbildungsstufe gebracht zu haben, welche eine fabriksgemaße Durchfuhrung ermoglichte; doch blieb ihm bislang ein nachhaltiger technischer Erfolg versagt Das angestrebte Ziel war immerhin so bedeutend, der erprobte Prozeß wurde seiner Verwirklichung so nahe gebracht, daß eine spatere Realisierung durchaus im Bereich der Moglichkeit liegt und eine Wurdigung des Erreichten hier verlangt

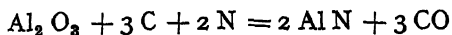
---

Eine Schwierigkeit der Nitridbildung besteht darin, daß sie erst bei recht hoher Temperatur einzusetzen beginnt Serpek, versuchte zuerst Aluminiumkarbid [1]), dann dieses in Verbindung mit Kohle [1]), oder mit Tonerde

[1]) D R. P. 181 991 (1905)

und Kohle oder mit Aluminiumnitrid [1]) gemischt als Ausgangsmaterial zu benutzen, weil die Nitrierung dieser Gemenge nach der Gleichung:

$$Al_4C_3 + Al_2O_3 + 6N = 6AlN + 3CO$$

bereits bei 1300—1400 Grad zu einem Resultate führt, aber die Herstellung dieses Ausgangsmaterials war nicht wirtschaftlich und so ging Serpek [2]) bald daran, rohen Bauxit als Ausgangsmaterial zu verwenden und ihn durch Behandlung mit Stickstoff und Kohle nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$$

in Aluminiumnitrid überzuführen, und er fand, daß sich diese Umwandlung bei einer Temperatur durchführen ließ, bei welcher sich in Abwesenheit von Stickstoff weder ein Schmelzen, noch eine Reduktion der Tonerde durchführen ließe.

Nach Angaben von J. W. Richards sind zur Zerlegung der Tonerde 391 600 Kal. aufzuwenden, während bei der Aluminiumnitridbildung nur 90 900 Kal., bei der Kohlenoxydbildung 87 480 Kal. frei werden [3]). Die Bildung des Nitrids aus den Elementen ist zwar exotherm, für die Überführung von Tonerde in Nitrid sind aber 213 220 Kal. pro Mol aufzuwenden, also 248 Kilowattstunden für 82 kg AlN, was bei Ausschluß jeden Wärmeverlustes einer Produktion von rund 2,45 Tonnen AlN pro Kilowattjahr entsprechen würde.

Da die Reaktion erst bei hoher Temperatur einsetzt, ist natürlich die praktisch aufzuwendende Energiemenge viel größer (angeblich soll dieselbe nur 12 KW.-Stunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs entspr. etwa 1,86 t AlN pro KW.-Jahr betragen). Da ferner die Bildung des Nitrids aus den Elementen exotherm erfolgt, steht es zu erwarten, daß dasselbe bei hohen Temperaturen unbeständig ist, und tatsächlich zerfällt es bei Temperaturen über 2000 Grad. Bei Temperaturen, welche 2000 Grad überschreiten (also bei der Behandlung des Gemisches im Lichtbogen), erhält man dementsprechend Schmelzen, welche aus Karbid und geschmolzener Tonerde bestehen und nur ganz geringe Mengen gebundenen Stickstoffs enthalten.

Das Bestreben ging zunächst darauf hinaus, die Temperatur bei welcher die Bildung des Nitrids aus Bauxit erfolgen kann, möglichst herabzusetzen. Während sie unter gewöhnlichen Umständen kaum unterhalb von 1600 Grad durchzuführen ist, zeigte es sich, daß sie durch eine Reihe von Katalysatoren schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt [4]), am frühesten bei Zusatz von Eisen [5]), welches die Bildungstemperatur nicht nur erniedrigt, sondern die Bildung auch beschleunigt. Deshalb läßt sich die Tonerde im roten, eisenhaltigen Bauxit besonders leicht reduzieren. Günstig wirkt auch ein kleiner Zusatz von Wasserstoff und es gelingt mit diesen Hilfsmitteln, die Tonerde schon bei 1250 Grad in Nitrid umzusetzen (Franz.

[1]) D. R. P. 183 702 (1905).
[2]) D. R. P. 216 746 (1908).
[3]) Chem. Ztg. 1913, 1331.
[4]) Die Badische Anilin-Soda-Fabrik, welche sich auch mit der Darstellung von Aluminiumnitrid befaßt hat, empfiehlt in ihrem D. R. P. 243 839 Oxyde oder Oxydverbindungen, insbesondere Kieselsäure, Titansäure, Beryll als Katalysatoren (vgl. auch D. R. Pat. 234 129 dieser Fa.).
[5]) Serpek, D. R. P. 216 746.

Pat 448 924, 450 140), in technischem Umfange freilich doch wohl erst bei Temperaturen von 1400 Grad aufwarts, weil die Reaktion — selbst bei Zusatz von Eisen — erst bei 1600 Grad rasch genug durchgreift.

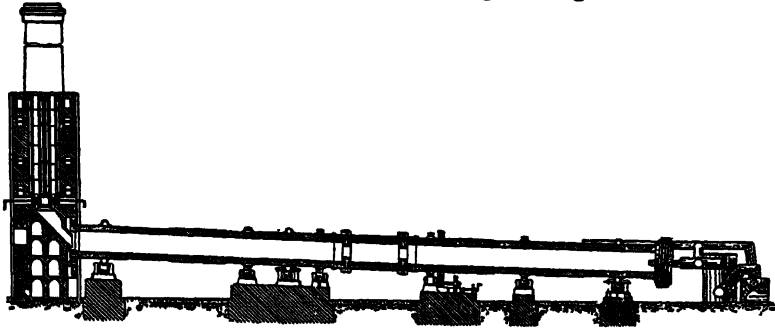
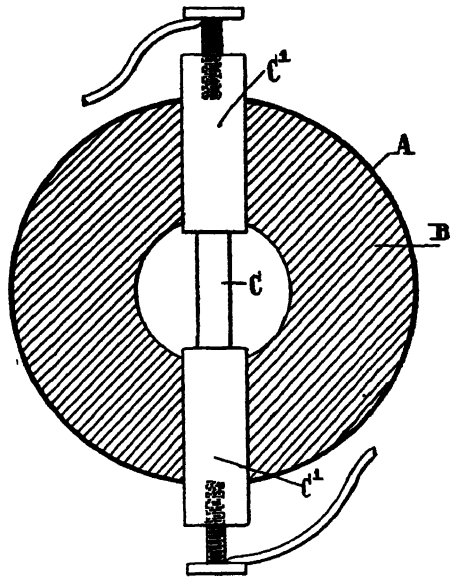



Abb. 187.

Der Verlauf der Reaktion wird durch die Natur der verwendeten Kohle mitbestimmt. Besonders reaktionsfähig ist Azetylenruß, dann Holzkohle, trager wirken Graphit, am tragsten Koks. Ein Alkaligehalt der Kohle oder ein Alkalizusatz wirken beschleunigend [1]).

Abb. 188

Es galt nun auch eine Ofenkontruktion zu schaffen, in welcher die Bildung im Temperaturintervall 1400 bis 2000 Grad glatt erfolgt. Dieses Problem war schwerer als es scheinen mochte, und seine befriedigende Losung scheint bislang noch nicht gelungen zu sein.

Die Internationale Nitridgesellschaft, welche die ersten Versuche im Großen ausfuhrte, verwendete anfangs zwei ubereinander liegende schwach geneigte Drehrohrofen [2]) Im oberen Rohr wurde der rohe Bauxit kalziniert, im unteren wurde nach vorhergehender Mischung mit Kohle die Stickstoffbindung durchgefuhrt, dazu war dieses untere Rohr so eingerichtet, daß es auf einem Teil seiner Lange elektrisch erhitzt werden konnte. Spater vereinfachte man die Konstruktion dahin, daß man nur ein entsprechend langes Rohr verwendete, in deren Mitte die elektrische Er-

[1]) cf W Fraenkel Z f Elektrochemie 1913 p 362, Chem Ztg 1915 p 807. Ferner Spengel Dissertation Basel 1913, W Koblenzer, Dissertation Munchen 1915

[2]) D R P 238 340, 240 403 (Schleifkontakt), 239 909

hitzungsvorrichtung eingebaut war und ihn an seinem oberen Ende an einen Turm stoßen ließ, in welchem Retorten zur Aufnahme des Tonerde-Kohle-Gemisches angeordnet waren (Abb. 187). Das feste, kalzinierte Gut gelangte also aus dem Turm in die Trommel (welche etwa $1^1/_2$% Neigung hatte) und durchwanderte sie der Länge nach, ihm entgegen strömte der eingeleitete Stickstoff. Im obersten Teile des Rohres wurde das Gemisch durch die heißen abziehenden Gase vorgewärmt, im elektrisch erhitzten Teile dann vollends auf die Reaktionstemperatur gebracht, im dritten Teil des Rohrese wurde es vom einströmenden Gas abgekühlt, während es dieses vorwärmte. In abgekühltem

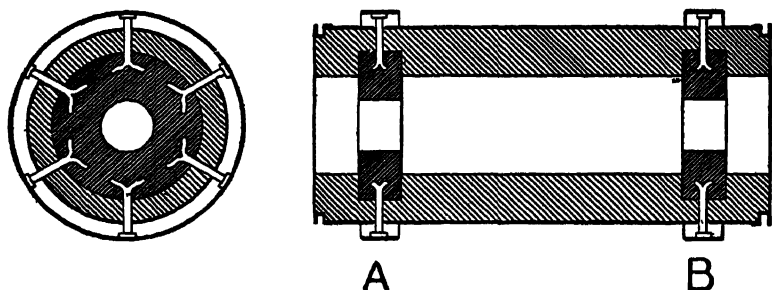



Abb. 189.

Zustande verließ es den Ofen, die entwickelten Gase enthielten 60—70 % CO und wurden verbrannt, um das Gemisch vorzuheizen bzw zu kalzinieren.

Der Ofen wurde in ganz gewaltigen Dimensionen ausgeführt und erlangte in seiner zweiten Form eine Länge von 60—80 Metern, bei 3—4 Metern Durchmesser, er machte $^3/_4$ Umdrehungen pro Minute und mußte, seiner Länge entsprechend an vielen Stellen auf Rollen gelagert werden Für elektrische Erhitzung war er nur auf etwa einem Zehntel seiner Länge eingerichtet, dieselbe erfolgte zuerst durch indirekte Widerstandserhitzung mittels stromdurchflossener Leiter, welche man anfangs in die Ausfütterung des Rohres verlegte [1]), dann in radialer Richtung quer durch das Rohr legte [2]) (Abb 188) Man ordnete eine Reihe solcher aus 3 Teilen hergestellter Heizwiderstände in Abständen von $^1/_4$—$^1/_2$ m voneinander an, versetzte sie gegeneinander um einen bestimmten Winkel (etwa 36 Grad) und schaltete sie elektrisch in einer oder in zwei Serien. Sie nahmen dabei 2500 Kilowatt bei 200—250 Volt auf, wurden also mit 5000—10 000 Amp. belastet.

Diese Konstruktionsart wurde später verlassen und S e r p e k ging zur direkten Widerstandserhitzung über, bei welcher er nur zwei mächtige Kohlenköpfe *A* und *B* (Abb. 189) in das Rohr einbaute, diese bildeten die Elektroden, zwischen welchen das Material bei seinem Durchgange durch das Rohr selbst als Heizwiderstand diente. Um ihm eine dazu hinreichende Leitfähigkeit zu erteilen, muß man der Mischung einen Kohleüberschuß von ca 30 % zuschlagen, denn selbst bei der Reaktionstemperatur (1600 Grad) und darüber leitet es viel zu schlecht Die Rotation des Ofens wurde so geregelt, daß die Mischung ca 1 Stunde durch den erhitzten Ofenteil geführt wurde.

[1]) D R P 238 340 (1910)
[2]) D R P 246 334, 246 931 (1910).

Der elektrische Strom wurde bei der direkten, wie bei der indirekten Widerstandserhitzung durch Schleifkontakte bzw. Bürsten[1]) auf die rotierenden, mit Kontaktschienen ausgerüsteten Elektroden-Köpfe übertragen. — Eine Anordnung, welche zwar mit Rucksicht auf die Rotation der Trommel und der darin fest eingebauten Heizwiderstände geboten schien, aber so gewaltige Energiemengen wohl nicht klaglos ubertragen haben wird.

Das einzige Ofenfutter, welches sich im elektrisch erhitzten Teil als genugend widerstandsfahig erwiesen hat, ist Aluminiumnitrid. Zur Herstellung dieses Ofenfutters wurde krystallisiertes Aluminiumnitrid in kleineren feststehenden Öfen, deren Konstruktion der Abb. 100 entsprach, hergestellt. In demselben wird ein Gemisch reiner Tonerde mit der erforderlichen Menge korniger Kohle der indirekten Widerstandserhitzung ausgesetzt Zu diesem Behufe ist ein aus Kohlesegmenten oder Kohlescheiben aufgebauter Heizwiderstand B in der Mitte des Ofens vertikal angeordnet, ihm wird der elektrische Strom durch die starken Stromtrager C_1, C_2 zugefuhrt Eine Reihe von Kohlerohren D_1, D_2, D_3 . . fuhrt Stickstoff oder Generatorgas in unmittelbare Nahe des Widerstandes Unter der Wirkung der Hitze und des stromenden Stickstoffs lost sich die Beschickung E, welche den Heizwiderstand zu Beginn der Erhitzung beruhrt, bald von diesen ab und bildet eine Hohlung F, wahrend gleichzeitig ein Teil E^1 der Mischung in Aluminiumnitrid verwandelt wird Durch die Rohre G kann frisches Gemisch in den Ofen eingebracht werden, oder auch durch die Öffnungen H, welche im Seitenmantel vorgesehen sind.

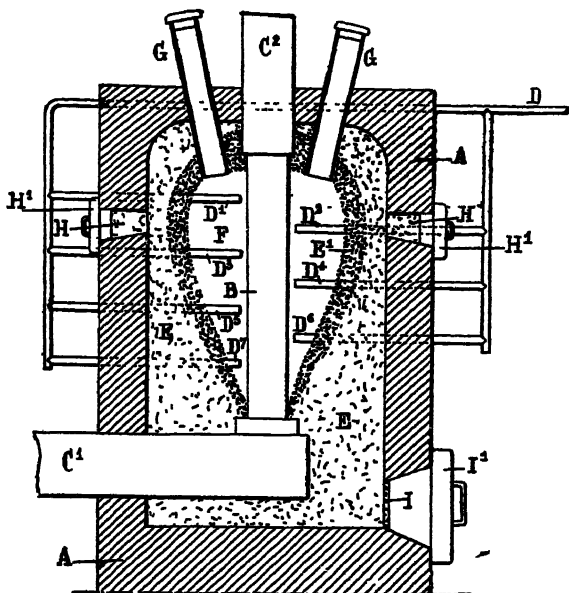



Abb 190.

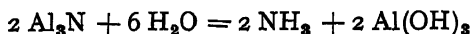
Nach einigen Stunden erhalt man eine 20—40 cm dicke Kruste von krystallisiertem Aluminiumnitrid, welche der ganzen Lange nach etwa 10—30 cm weit vom Heizwiderstand absteht und gesammelt werden kann Sie enthalt oft schone, grun und blaugefarbte Krystalldrusen Die Krystalle sind durchsichtig, gehoren dem hexagonalen System an und sind optisch aktiv, wahrend das in der Drehtrommel gewonnene Produkt kleinkörnig und (bei Anwendung, reiner Ausgangsprodukte und bei Ausschluß uberschussiger Kohle) weiß ist,

[1]) D R P 240 403 (1910).

Manchmal enthält aber auch dieses schone Kristalldrusen, deren Bildung auf Sublimation von Aluminiumnitrid zuruckgefuhrt wird.

Nach Serpek[1]) schmilzt reines Nitrid nicht unzersetzt sondern es dissoziert bei 2300 Grad Nach Fichter und Osterheld[2]) beginnt kristallisiertes Aluminiumnitrid bei 1850 Grad unter Dissoziation zu verdampfen, bei 4,3 Atmospharen Druck schmilzt es zwischen 2150 und 2200 Grad Im Wolframrohrofen beginnt es, allerdings unter blos 14 mm Stickstoffdruck bei 1870 Grad unter teilweiser Dissoziation zu sublimieren und verflüchtigt sich bei einer um 20 Grad gesteigerten Temperatur vollständig An den kalteren Teilen der Rohrwandung findet man nach dem Abkuhlen Aluminiummetall neben kristallisiertem Nitrid.

Wenn auch Aluminiumnitrid wertvolle Eigenschaften besitzt, vor allem chemisch sehr widerstandsfahig ist, z. B. von Kohle, Borsilicium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, auch von Wasserstoff selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen wird (Chlor, Schwefelchlorur wirken ein, auch Bromdampf greift langsam an, Kohlendioxyd oxydiert in der Hitze), hat es bisher blos infolge seiner Fahigkeit sich mit kochendem Wasser glatt nach der Gleichung

$$2\,Al_3N + 6\,H_2O = 2\,NH_3 + 2\,Al(OH)_3$$

umzusetzen Bedeutung erlangt. Um diese Reaktion, bei welcher Ammoniak nahezu quantitativ entwickelt wird, zu beschleunigen, setzt man etwas Alkalialuminat zu und arbeitet unter 2—4 Atmospharen Druck in Druckautoklaven mit Ruhrwerk. Sie ist dann nach etwa 2 Stunden beendet. Behandelt man dabei unreines Aluminiumnitrid, wie es aus dem Drehrohrofen kommt, in welchem man dem Reaktionsgemisch Eisen zugesetzt hat, wenn das Ausgangsmaterial nicht genug davon enthielt und welches bei direkter Widerstandserhitzung überschussige Kohle mit sich fuhrt, so scheiden sich die Verunreinigungen mit dem Aluminiumhydroxyd ab Man dekantiert nach erfolgter Abscheidung, verwendet die Flussigkeit zur Behandlung einer neuen Partie, wascht den Niederschlag im Vakumfilter Der Filterrückstand wird aufs neue mit Koks gemischt, dem Drehrohrofen wieder aufgegeben, ein kleiner Alkaligehalt, den er zuruckhalt, ist fur den Prozeß (s. oben) nur vorteilhaft.

Auf diesem Wege gelingt es also die Tonerde als reinen Übertrager, welcher selbst nicht verbraucht wird zu verwenden. Man kann aber die Arbeitsweise auch abandern und die abgeschiedene Tonerde einem, dem Bayerschen entsprechenden Reinigungsverfahren unterwerfen, um aus derselben reine Tonerde zu gewinnen, welche als Ausgangsprodukt fur die Aluminiumfabrikation (s. Band III) verwendet werden kann

Um dies zu erreichen, kocht Serpek das Produkt des Drehrohrofens 2—2½ Stunden lang im Autoklaven bei 2 Atmospharen mit einer Natriumaluminatlosung von etwa 20 Grad Bé Wahrend der Kochoperation scheidet sich das Ammoniak nahezu quantitativ ab und wird direkt auf Ammoniaksalz

---

[1]) Oe. Chem. Ztg XVI 104, Chem Ztg 1912, 50 Rep 252, 405, 481, 505, 514 1913, 270, 1196 Z f. angewandte Chemie 1913, 165 cf. auch Serpek in Ullmanns Enzyklopadie Bd I 287—295

[2]) Z f anorgan Chem LIV 322 (1907).

durch Absorption mit Säure verarbeitet. Die Tonerde ist in der Flüssigkeit gelöst und wird in der auch sonst beim Bayer schen Verfahren (s. Bd. III) üblichen Weise weiter behandelt. Serpek bezeichnet (l. c.) diese Arbeitsmethode als Bayer-Nitridprozeß und er gibt an, daß sie, auch wenn man vom gleichzeitig abfallenden Ammoniak absieht, billiger als der Bayer-Prozeß sei, weil man mit viel dünneren Aluminatlaugen, bei geringerem Druck (2, statt 8 Atmosphären) in weniger wie einem Drittel der Zeit Laugen erhält, welche sich infolge der Wasserzerlegung bei der Ammoniakentwicklung (s. obige Gleichung) von selbst konzentrieren und daher nach der Trennung von der Tonerde nicht erst konzentriert zu werden brauchen wie bei Bayer. Er schätzt die Herstellungskosten auf etwa die Hälfte.

Nach Serpek werden pro Kilowattjahr nach der Nitridmethode zwei Tonnen reiner Tonerde neben 500 kg gebundenen Stickstoffs gewonnen.

Ein solches Verfahren und die Erzielung solcher Resultate mußte die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich ziehen, aber die Drehrohröfen, welche sich nirgends in der elektrochemischen Industrie bisher einbürgern konnten, haben sich anscheinend auch hier nicht bewährt. In einem andern, als einem solchen Ofen ist aber die kontinuierliche Erzeugung eines festen Produktes, wie sie für die Bewältigung so kolossaler Mengen wünschenswert ist, schwer durchzuführen. Zwar hat Zanker[1]), einen Kanalofen für die Herstellung von Aluminiumnitrid vorgeschlagen, in welchem die Operation in ähnlicher Weise durchgeführt werden soll, wie die Zyanamidbildung nach Polzenius (s. S. 189f.), zwar hat die Entwicklung der Kalkstickstoff-Industrie, insbesondere des Verfahrens der Zyanid-Ges. (s. S. 190f.) gelehrt, daß man auch große Mengen fester Stoffe in wirtschaftlicher Weise einer diskontinuierlichen Azotierung zuführen kann; dennoch ist keine dieser Herstellungsweisen bisher mit dauerndem Erfolg auf die Aluminiumnitridbildung angewendet worden.

Die Société Générale des Nitrures versuchte das pulverförmige Reaktionsgemisch durch heiße stickstoffhaltige Gase und dann durch einen elektrischen Lichtbogen zu blasen bzw. zu schleudern[2]), weiter, Ferroaluminium-Legierungen als Ausgangsprodukt neben Karbid oder Tonerde zu wählen[3]) usw., da sie die betreffenden Patente aber fallen ließ, scheinen auch diese Bestrebungen erfolglos geblieben zu sein.

In den letzten Jahren ist es denn auf diesem Arbeitsfelde sehr still geworden, die Ausbildung und Verwertung des Serpek-Verfahrens scheint vollkommen aufgegeben worden zu sein und nur gewisse wissenschaftliche Arbeiten[4]) beweisen, daß die Durchführung eines derartigen Prozesses noch von manchen erwogen wird.

---

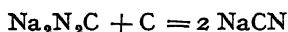
[1]) D. R. P. 280 686 (1912).
[2]) D. R. P. 357 899; analoge Vorschläge finden sich schon in älteren Patenten.
[3]) D. R. P. 360 038, 367 767 (1920).
[4]) cf. z. B. Ind. Eng. Chem. 1926, S. 1287.

VIII. Kapitel.

Die Umwandlung von Zyanamid in Zyanid und die Herstellung von Blausäure und von Zyaniden (bzw. Ammoniak).

Als sie zum ersten Male Zyanamid herstellten, glaubten Frank und Caro, wie S. 185 f. bemerkt wurde, Zyanid gewonnen zu haben — erst die Untersuchungen von Rothe führten zur richtigen Erkenntnis dieses Prozesses. Auf Rothes Untersuchungen fußend wurden weiterhin aber auch technisch brauchbare Verfahren ausgearbeitet, um die erhaltenen Stickstoffverbindungen, in Zyanide überzuführen.

Durch Glühen von Natriumzyanamid mit Kohlenstoff erhält man nach der Gleichung:

$$Na_2N_2C + C = 2\,NaCN$$

Zyannatrium, aber die Ausbeute ist zu gering, um eine technische Erzeugung auf diesem Wege zuzulassen. Auch bei der Behandlung von Baryumzyanamid mit Kohle ist die Ausbeute nicht besser und Kalziumzyanamid liefert unter analogen Verhältnissen gar kein Zyanid. Man erzielt aber technisch brauchbare Resultate, wenn man die Erhitzung mit Kohle unter Zusatz von größeren Mengen (etwa 50—100 % vom Gewicht des angewandten Zyanamidsalzes) trockener, wasserfreier Oxyde, Karbonate (eventuell Hydroxyde) der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder von Magnesia bei Kirschrot- bis Hellrotglut vornimmt [1]).

Man braucht das Zyanamid auch nicht erst zu isolieren, sondern man kann auch von Karbiden ausgehen und sie der Azotierung und Schmelzung bei Gegenwart der genannten Zuschläge unterwerfen, um die Überführung in Zyanid zu bewirken [2]), dabei wird nach Caro [3]) die Reaktion durch Fluoride (und auch Chloride) ebenso befördert, wie es Carlson für die Zyanamidbildung festgestellt hat.

In analoger Weise gewinnt man nach Krüger [4]) Zyanidsalze aus Zyanamidsalzen durch Schmelzung mit Flußmitteln in Gegenwart von Kohle durch den elektrischen Strom. Leitet man die exotherme Reaktion an einer

---

[1]) Frank u. Caro, Übertragen auf Zyanid Ges. D. R. P. 116 087 (1898) cf. dazu Erlwein, Z. f. angew. Chem. 1903, 520, 533, 537. Rothe, ib. S. 658.

[2]) Frank u. Caro. D. R. P. 116 088 (1898).

[3]) Caro. D. R. P. 212 706 (1907).

[4]) D. R. P. 246 064 (1910).

oder mehreren Stellen des Gemisches durch Erhitzen auf 900—1000 Grad ein, so verlauft sie rasch, glatt und mit guter Ausbeute.

Mit geringerem Erfolge suchte die Badische Anilin-Soda-Fabrik Bariumzyanid aus Bariumzyanamid durch Behandeln des letzteren mit kohlenstoffhaltigen Gasen unter 1200 Grad herzustellen [1]).

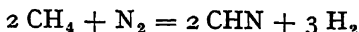
In diesem Zusammenhange sind auch die Bestrebungen, Zyan bzw. Zyanwasserstoff und Zyanid auf elektrothermischem Wege zu erzeugen kurz zu erwahnen

Die Darstellung von Blausaure im Lichtbogen aus den Elementen ist wiederholt versucht worden, seitdem Dewar 1897 gezeigt hat [2]), daß sie sich in demselben bildet, wenn man etwa rohrenformige Elektroden verwendet und Stickstoff bzw. Luft durch die eine, Wasserstoff durch die andere Elektrode zufuhrt.

Dieffenbach, Moldenhauer und die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron haben eine Reihe von Konstruktionen vorgeschlagen, bei denen entweder eine Schuttung ungeformter Kohle, als die eine Elektrode dient, durch welche die, in Reaktion zu bringenden Gase durchgeleitet werden [3]), oder bei welchen man den für die Reaktion erforderlichen Kohlenstoff in feinverteilter fester Form mit dem Stickstoff und Wasserstoff in den Lichtbogen einfuhrt [4]). Stickstoff wird im Uberschuß verwendet (65—75 % N_2 + 25—35% Vol. H_2) [5]).

Ob dieses Verfahren zu brauchbaren Resultaten gefuhrt hat, ist nicht in die Öffentlichkeit gedrungen, es ist dies aber zu bezweifeln, obgleich Smith und Hutton festgestellt haben, daß Kohle, Stickstoff und Wasserstoff zwar unter 1800 Grad keine Blausaure bilden, daß solche aber bei höherer Temperatur auftritt, und daß ihre Bildung mit steigender Temperatur ziemlich rasch zunimmt [6])

Berthelot stellte [7]) Blausaure im Flammenbogen aus Methan und Stickstoff nach

$$2\,CH_4 + N_2 = 2\,CHN + 3\,H_2$$

her, beobachtete aber dabei eine starke Rußabscheidung, welche die Reaktion stort. Moscicki zeigte dann [8]), daß die Rußabscheidung bei Anwendung eines großen Uberschusses an Stickstoff ausbleibt. Er erhielt im Flammenbogen mit Wechselstrom aus einem Gemisch von 20% Methan, 10% Wasserstoff und 70% Stickstoff bis zu 19% Blausaure, die danach mit quantitativer Materialausbeute hergestellt wurde Die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a M will zur technischen Herstellung von Blausaure Gasgemische unter Druck in der Hochspannungsflamme behandeln. Sie verwendet z. B. ein Gemisch von 5,3% Kohlenoxyd, 18,3% Methan, 33,7% Wasserstoff und 42,7% Stickstoff. Durch die Stei-

[1]) D. R. P. 197 394 (1906).
[2]) Chemical News XXXIX 282
[3]) D R P 228 539 (1908) 255 073 (1911)
[4]) D R P 229 057 (1908)
[5]) D R P 260 599 (1911)
[6]) Transactions Amer Electrochem Soc Albany 30 IV 1908 Z f angewandte Chemie XXI 1568 (1908)
[7]) Liebigs Ann CL 60, Hoyermann, Chem Ztg XXVI 70.
[8]) Z f Elektrochem XVII 877

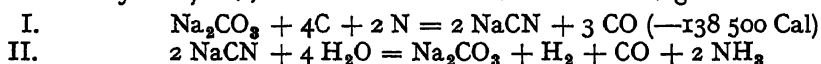
gerung des Druckes von 1 auf 1,6 Atmosphäre soll die Ausbeute an CNH von 16—17 g auf 21 g gesteigert werden[1]), (10 g HCN pro Kilowattstunde erhielten K o n i g und H u b b u c h[2]) aus $C_2H_2 + H_2$ Gemisch bei großem N_2-Überschuß im magnetisch ausgeblasenen Bogen).

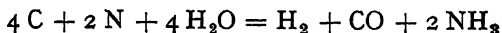
Das K o n s o r t i u m[3]) verwendet den Kohlenstoff als solchen oder in Form von Kohlenwasserstoffen und bringt Metalldampfe in den Lichtbogen zur Herstellung langer und stabiler Entladungen.

Die Blausäure dient fast ausschließlich als Zwischenprodukt fur die Herstellung von Zyaniden usw. und eine Reihe von Bemuhungen sind darauf verwendet worden, Zyanide auf diesem elektrothermischen Wege herzustellen. Da ihre Erzeugung B u c h e r und der N i t r o g e n - P r o d u c t s Co. in Providence, aus Natriumkarbonat, Kohle und Stickstoff bei Gegenwart von Eisen und Anwendung von hoher Temperatur[4]) tatsächlich gelungen ist, scheint die Durchfuhrung dieser stark endothermischen Reaktion, oder eines analogen Prozesses auf elektrothermischem Wege technisch moglich zu sein und die N i t r o g e n P r o d u c t s Co hat in der Tat eine Versuchsanlage in Niagara-Falls aufgestellt, um die Durchfuhrung des B u c h e r - Verfahrens auf elektrothermischem Wege zu erproben.

Die gewonnenen Zyanide sollen zur Bildung von Ammoniak, durch Aufspaltung mit Wasser unter 600 Grad verwendet werden. Geht man bei der Reaktion von Bariumkarbonat oder Natriumkarbonat (mit Eisenschwamm als Katalysator) aus, so erhalt man nach den Gleichungen·

I. $Na_2CO_3 + 4C + 2N = 2NaCN + 3CO$ (—138 500 Cal)

II. $2NaCN + 4H_2O = Na_2CO_3 + H_2 + CO + 2NH_3$

einen Kreisprozeß. Man braucht den nach der Ammoniakspaltung zuruckbleibenden Produkten nach dem Trocknen nur wieder Kohlenstoff und Stickstoff zuzufuhren, um die Reaktion zu erneuern Man hat in dieser Reaktionsfolge somit einen Weg gefunden, den Luftstickstoff unter Aufbrauch von Kohle (und sonst keinen Stoffes als Wasser) in Ammoniak neben Kohlenoxyd und Wasserstoff uberzuführen, denn die Addition der Gleichungen I und II ergibt

$$4C + 2N + 4H_2O = H_2 + CO + 2NH_3$$

und viele sind der Ansicht, daß dieses Zyanidverfahren bedeutend billiger, einfacher und betriebssicherer werden kann, als alle andern Methoden zur Herstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff[5])

In Europa hat vor allem T h o r s s e l l diesen Prozeß bearbeitet Er begann seine Versuche im Jahre 1910 Zwei Jahre spater wurde die Aktiebolaget K v ä f v e i n d u s t r i e in G o t e b o r g gegründet, welche 1912 einen Versuchsbetrieb in B o h u s bei G o t e b o r g aufnahm und auf Grund desselben 1914 eine Fabrik errichtete, die allerdings sehr bald infolge Schwierigkeiten der Materialbeschaffung und dann eines Fabrikbrandes ihren Betrieb

---

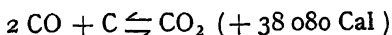
1) D R P 360 891 (1922) 352 979 (Stabilisierung der HCN durch Oxalsäure)
2) Z f Elektrochemie XXVIII 202
3) D R P 263 692, 268 277
4) J. E B u c h e r The Fixation of Nitrogen J of Ind and Eng Chem 1917, 233—253.
5) cf. P a r s o n J Ind. Enz. Chem. IX 833 ff.

unterbrechen mußte. Über die Richtlinien des Verfahrens hat Th. Thorssell[1]) in einem Vortrag vor der Technischen Gesellschaft in Goteborg ausfuhrlich berichtet. Man entnimmt seinen Mitteilungen, daß die Reaktionstemperatur (in Ubereinstimmung mit Bucher l. c.) bei der Bariumverbindung 1050, bei der Natriumverbindung 930 Grad betragt. Die anhaltend hohen Brennstoffpreise haben dazu geführt, daß man zur elektrischen Erhitzung ubergegangen ist Mit derselben hat man auf einen praktischen Energieverbrauch von 12—15 KW-Stunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs zu rechnen (theoretisch 6—8 KW-Stunden). Die Zyanidbildung wird durch Kohlenoxyd verlangsamt und sie schreitet umso trager vor, je mehr Zyanid bereits gebildet ist. Um die verzogernde Wirkung des Kohlenoxyds abzuschwachen, arbeitet man mit größerem Stickstoffuberschuß und trachtet, zur Sicherung des gleichmaßigen Fortschritts der Reaktion in den einzelnen Teilen des Ofens die kohlenoxydreicheren Gasanteile, mit den zyanidarmsten Schichten zusammen zu bringen, was im kontinuierlichen Prozesse durch Gegeneinanderführung zu erreichen ist.

Die Reaktionsmassen sind vor der Einfuhrung in den Ofen fein zu pulvern. Ein Zusatz von Eisen bewirkt bei der Behandlung von Natriumkarbonat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 930 Grad bereits so groß ist, wie sie, ohne Eisen, erst bei 1000—1100 Grad wird. Kohle kann bei der Reaktionstemperatur Natriummetall aus Soda freimachen, das sich mit dem Eisen legieren kann, welches auch Kohlenstoff aufnimmt, die katalytische Wirkung beruht wahrscheinlich auf die dadurch bewirkte Verteilung, Durchmischung und Annaherung beider Stoffe. Daraus kann es auch verständlich werden, daß die Zyanisierung von Bariumkarbonat, nach Thorssell (l. c) durch Eisen nicht beschleunigt wird, da Bariummetall unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden kann.

Das billigste Verfahren der Herstellung des Stickstoffs besteht nach Thorssell darin, der Luft den Sauerstoff durch hocherhitzten Eisenschwamm zu entziehen Eine dauernd wirksame Sauerstoffbindung erzielt man mit gepulvertem Eisenschwamm, welcher mittels zugeschlagener Soda, die zugleich als Bindemittel und als Aktivierungsmittel dient brikettiert wird Bei der Herstellung von 1 kg Stickstoff aus Luft werden 0,24, bei der Isolierung aus den sauerstoffarmen (z B 5%igen) Abgasen 0,05 kg Koks verbraucht

Eisenschwamm beschleunigt aber auch die Einstellung des Gleichgewichtes

$$2\,CO + C \leftrightarrows CO_2 \quad (+ 38\,080 \text{ Cal})$$

wie Bucher (l c) schon ausfuhrlich festgestellt hatte. Das bei der Zyanisierung abgeschiedene Kohlenoxyd setzt sich beim Vorbeistreichen am Eisenkontakt, der Gleichgewichtslage der jeweiligen Temperatur entsprechend, zum Teile zu Kohlensaure, unter Abscheidung fein verteilten Kohlenstoffs, um Dieses Gleichgewicht liegt bei 1050 Grad fast ganz auf Seite des Kohlenoxyds bei 500 Grad fast ganz auf Seite der Kohlensaure

Im kontinuierlichen Betrieb in großem Maßstabe stehen die Mengen Kohlensaure : Kohlenoxyd im Gasgemisch nach Thorssell im Mittel im Verhältnis 3 : 1

---

[1]) Z. f angew. Chem. 1920, 239, 245, 251

Die Reaktion I wird bei ihrer technischen Durchführung in gewissem Umfange von einer Reihe von Nebenreaktionen begleitet, welche dazu führen, daß sich im Rückstande nach der Ammoniakgewinnung neben Karbonat auch Hydrat und Formiat vorfindet, welche mit dem Karbonat in den Ofen zurückgeführt werden. In demselben spielt sich also keine so einfache Reaktion ab, als wie durch die Gleichung I dargestellt wird, sondern es gehen nebeneinander verschiedene Umwandlungen vor sich, welche Thorssell, ihrem Verlauf und ihrem Anteil nach in untenstehenden Reaktionsschemen zusammenfaßt. Bei der Behandlung von Bariumkarbonat erhält man nur langsam Zyanid, während sich hingegen das basiche Zyanid $BaO \cdot Ba(CN)_2$ glatt bildet, welches für den angestrebten Prozeß ebensogut entspricht [1]).

Reaktionsschema.

Anteil am Gesamtumsatz	Teilreaktion:
42 %	$10\ Ba(HCO_2)_2 + 18\ C + 10\ N = 5\ BaO\ \ Ba(CN)_2 + 7\ CO_2 + 21\ CO + 10\ OH_2$
	absorbiert 442 Cal pro Mol
3 %	$10\ Ba(HCO_2)_2 + 4\ C = 10\ BaO + 10\ H_2 + 6\ CO_2 + 18\ CO$
	absorbiert 24 Cal.
13 %	$10\ BaCO_3 + 20\ C + 10\ N = 5\ BaO.Ba(CN)_2 + 5\ CO_2 + 15\ CO$
	absorbiert 130 Cal.
2 %	$10\ BaCO_3 + 6\ C = 10\ BaO + 4\ CO_2 + 12\ CO$
	absorbiert 15 Cal.
35 %	$10\ Ba(OH)_2 + 22\ C + 10\ N = 5\ BaO\ Ba(CN)_2 + 3\ CO_2 + 9\ CO + 10\ H_2$
	absorbiert 251 Cal
5 %	$10\ Ba(OH)_2 + 8\ C = 10\ BaO + 2\ CO_2 + 6\ CO$
	absorbiert 25 Cal.
	Gesamt-Kalorienverbrauch 887 Cal. pro 137,4 g Ba bzw 126 g gebd. N. entspr. 7040 Cal, od 1,76 kg Kohle oder 8,2 Kilowattstunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs
	Die entweichenden Gase haben 1499 Cal entspr 11 900 Kalorien Heizwert pro 1 kg gebundenen N
73 %	$10\ NaHCO_2 + 16\ C + 10\ N = 10\ NaCN + 5\ H_2 + 4\ C + 4\ CO_2 + 12\ CO$
	absorbiert 453 Cal. pro Mol
7 %	$10\ NaHCO_2 + 2\ C = 5\ Na_2O + 5\ H_2 + 3\ CO_2 + 9\ CO$
	absorbiert 37 Cal
3 %	$5\ Na_2CO_3 + 17\ C + 10\ N = 10\ NaCN + 9\ CO + 3\ CO_2$
	absorbiert 17 Cal.
7 %	$5\ Na_2CO_3 + 3\ C = 5\ Na_2O + 2\ CO_2 + 6\ CO$
	absorbiert 35 Cal

[1]) Askenasy u Grude haben (Z f Elektrochem 1922, 130 daselbst auch Literaturübersicht) die Einwirkung von N_2 auf ein Gemenge von BaO und C untersucht Sie halten es für unwahrscheinlich, daß sich dabei primär Karbid bildet, aus welchem bei 1300-1400° Zyanid entsteht und bei höherer Temperatur Zyanamid, die Bildung des letzteren nimmt mit der Temperatur rasch zu, dagegen bilden sich bei 1300 bis 1400° maximal bis zu 65% Zyanid in 15—30 Minuten und diese Menge wird bei Temperatursteigerung nicht überschritten

4% $10\,NaOH + 18\,C + 10\,N = 10\,NaCN + 2\,CO_2 + 6\,CO + 5\,H_2$
absorbiert 17 Cal,

6% $10\,NaOH + 4\,C = 5\,Na_2O + 3\,CO + CO_2 + 5\,H_2$
absorbiert 20 Cal.

Gesamt-Kalorienverbrauch 579 Cal. pro 320 g Na bzw. 112 g gebd. N. entspr. 5160 Cal., oder 1,52 kg Kohle oder 6 Kilowattstunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs.

Die entweichenden Gase haben einen Heizwert von 988 Cal. entspr. 8 820 Cal. Heizwert pro 1 kg gebundenen N.

Die hier errechneten Zahlen lassen sich praktisch natürlich nicht ohne Verlust erreichen, doch kann man, nach Thorssell, ohne Rucksicht auf die Verluste durch Strahlung und Leitung mit 10 KW-Stunden und inklusive der Ofenverluste mit 12—15 KW-Stunden auskommen. Die Ofentemperatur ist so niedrig, daß sich der Warmeinhalt der Abgase größtenteils zur Dampferzeugung, Trocknung usw ausnutzen laßt, eine 60 %ige Ausnützung dieser Energie liefert aber soviel Kalorien, als die Einleitung der Zyanisierung erfordert.

Die Verbrennungswarme der Heizgase, welche bei der Zyanisierung und der Ammoniakentwicklung abgespalten werden, ist eben größer als die Wärmebindung, welche beim Umsatz statt hat. 3 CO liefern bei der Verbrennung zu Kohlensaure 200 000 Cal., wahrend die Zyanisierung nur 138 500 Cal verbraucht Nutzt man also die Verbrennungswarme und den Warmeinhalt der heißen abziehenden Gase auch nur zu einem großen Teile aus, so kann man den Prozeß ohne außere Energiezufuhr durchführen.

Um die Ansammlung von Verunreinigungen (aus den Aschen der Kohle usw.) zu verhindern, welche bei der steten Wiederverwendung der Charge bald das zulassige Maß uberschreiten würden, reinigt Thorssel[1]) die Ruckstande der Ammoniakentwicklung von den schlackenbildenden Substanzen, insbesondere von Kieselsaure, Tonerde usw, ehe er das Material mit erneutem Kohlezuschlag dem Ofen wieder aufgibt; denn die Kieselsaure braucht Karbonat unter Silikatbildung auf und wurde die Masse bald inaktiv machen, die Tonerde schadet in ahnlicher Weise durch Bildung von Aluminaten usw. Die Fallung dieser schadlichen Bestandteile soll durch Sauren erfolgen, welche nur C, H, N oder O enthalten durfen, sie wird deshalb bei Behandlung der Natriumverbindung vorzugsweise durch Kohlensaure vorgenommen, welche in der Kalte freilich, besonders aus verdunnteren Losungen zur Abscheidung eines Niederschlages in gallertartiger, schwer filtrierbarer und waschbarer Form fuhrt, bei hoherer Temperatur und eventuell hoherem Druck aber eine Fallung in pulverformiger Form bewirkt, in welcher sich die Prazipitate leichter entfernen lassen Nimmt man Erdalkalien, also vorzugsweise Bariumverbindungen in Behandlung, so kann die Fallung allerdings nicht mittels Kohlensaure erfolgen, weil das schwer losliche Erdalkalikarbonat selbst mit in den Niederschlag gelangen wurde und von der ausgefallten Kieselsaure usw erst recht nicht zu trennen ware. In diesem Falle soll Ameisensaure oder Essigsaure verwendet werden, welche allerdings wesentlich teurer ist. Beim Fallen mit Essigsaure geht Bariumkarbonat, Bariumhydrat usw

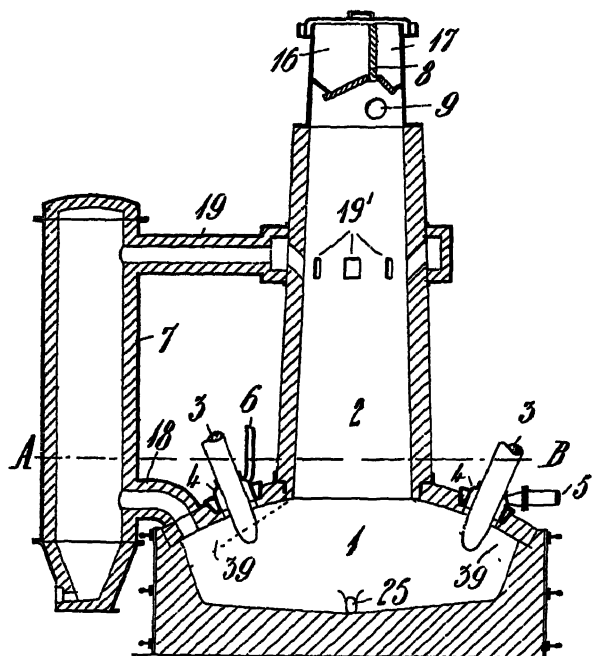
[1]) D. R. P. 321 662 der Aketibolaget Kvafveindustri.

in gelöstes Azetat über, das eingedampft wird und beim Erhitzen Karbonat zurückbildet.

Da das Kontaktmaterial wiederholt benutzt wird, kann man sich zu seiner Herstellung auch verhältnismäßig teurer Salze bedienen, z. B des Oxalats [1]. Man tränkt dann Kohle (vorzugsweise Holzkohle) mit der Oxalatlösung, trocknet und reduziert durch langsame Erhitzung auf 500—550 Grad. An Stelle von Eisen sollen sich auch andere Metalle verwenden lassen, wie Mangan, Nickel, Kupfer usw.

Obgleich die Reaktion im elektrischen Ofen bei relativ niederen Temperaturen (930—1100 Grad) vor sich geht, bietet die Konstruktion desselben nicht geringe Schwierigkeiten, weil der elektrische Strom leicht den Innenwänden des Erhitzungsraums entlang läuft, wenn sich Schmelze an dieselben anlegt, und sie dann, von der korrodierenden Wirkung der Alkalien oder Erdalkalien unterstützt, bald zerstört.

Abb. 191.

Eine Ofenkonstruktion von A. R. Lindblad [2]) sucht dies zu verhindern Um das Herabfließen der Schmelze an den Wänden auszuschließen, wird der Heizraum nicht mehr zylindrisch oder schachtförmig ausgebildet, sondern seine Wände erhalten dort, wo sich Schmelze bildet, eine nach oben und unten divergierende Neigung (Abb. 191) Dadurch wird verhindert, daß die Schmelze an die Wand fließt und der Strom wird gezwungen, seinen Weg durch die Beschickung zu nehmen

Oberhalb des Schmelzraumes 1 ist ein Schacht 2 (zum Nachfüllen des Materials) angeordnet Die Elektroden 3 werden durch die Decke des Schmelzraumes eingeführt und sind an ihrer Eintrittsstelle durch wasserdurchflossenen Mantel 4 geschützt, der so geformt ist, daß man auch das Gas (durch Rohrleitung 5 und 6) rings um die Elektroden einblasen kann. Das mit den Abgasen abziehende dampfförmige Zyanid kondensiert sich in 7 und kann daraus

[1]) D. R P. 325 878 der Aktiebolaget Kvafveindustri

[2]) D. R P. 293 904, das D R P 311 864 beschreibt die Verwendung von Feldspat od. dgl.

entleert werden, während das unkondensierte Gas weiter durch 19, 19[1] nach der Abzugsöffnung 9 gelangt. 16 ist die Eintragsöffnung für Holzkohle, 17 für Pottasche oder Soda.

Durch das Einblasen von Gas um die Elektroden wird einerseits bezweckt, die Kühlung derselben auf eine Weise zu bewirken, welche keine Energie verbraucht, andrerseits soll dadurch die Bildung von Krusten oder Brücken um die Elektroden verhindert werden, welche die Regulierung er-

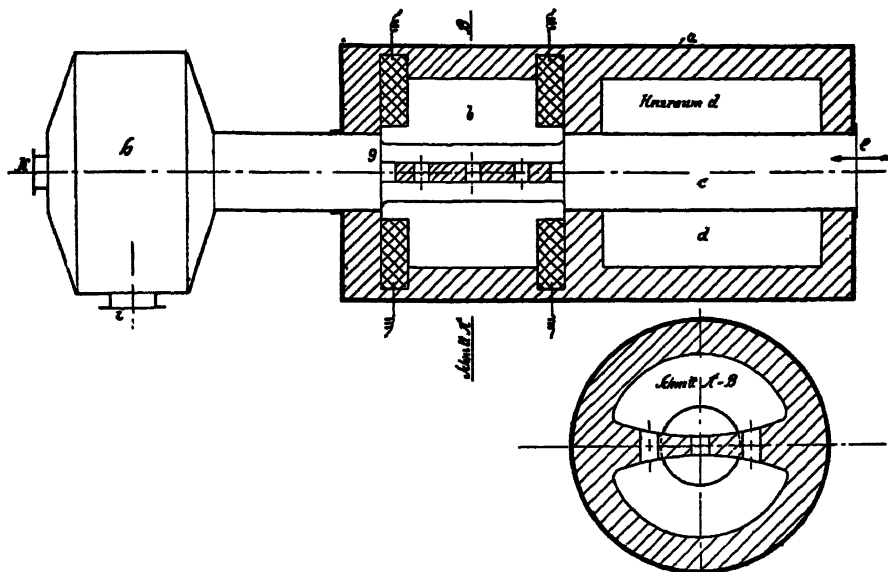



Abb. 192.

schwert und Nebenschlüsse zur Ofenwand verursachen kann. Die Elektroden 3 werden vielmehr mit der Beschickung nur an Stellen in Berührung gebracht, wo diese weder an der Innenwandung noch am Gewölbe des Ofens anliegt.

Die Aktiebolaget Zyanid, welche sich in Stockholm gebildet hat [1]) soll diese Ofenkonstruktion benutzen, hingegen verlautet es, daß die Kvävfe-industrie ihren Betrieb stillgelegt hat. Ein Zusammenschluß dieser Gesellschaft mit den Trollhättan Zyanidwerk sollte dem Ausbau der Werke und der Einführung des Thorssell-Verfahrens in beiden Anlagen dienen, da das erforderliche Kapital aber zunächst nicht aufgebracht worden ist, stellte man den Betrieb ein [2]).

Die chemische Fabrik Griesheim-Elektron will im Gegensatz hierzu ein vorzugsweise mit Braunkohle oder Torf [3]) als kohleführendes Material hergestelltes Pulvergemisch oder Briketts, welche aus diesem Ge-

---

1) Chem Ztg 1915 S 600

2) Z f angewandte Chem 1920 II 1160

3) D R P. 305 613 Askenasy will hingegen möglichst aschefreie Kohle, wie Ruß, Petrolkoks usw. verwenden. D. P. P 382 041 (1922).

misch geformt sind, in einem Drehofen behandeln, indem sie sie erst auf ca. 700—800 Grad vorwarmt und dann erst der direkten elektrischen Widerstandserhitzung unterwirft.

Durch die Erhitzung auf 700—800 Grad wird ein Gemisch von Bariumkarbonat und Kohle leitend genug, daß man es ohne Kohlenuberschuß der direkten Widerstandserhitzung aussetzen kann. Vorgeheiztes Gemisch soll bei dreistundiger Erhitzung auf 1200 Grad ein Produkt liefern, das 7,8 % Stickstoff enthält, wahrend ein kalt mit Kohleuberschuß eingefuhrtes Gemisch unter denselben Bedingungen nur ein Produkt mit 3,2 % Stickstoff liefern soll.

Der Ofen[1]) besteht aus einem Drehrohr *a* (Abb 192), welches aus dem elektrisch beheizten Teil *b*, dem Vorwarmeraum *c* und dem Heizraum *d* besteht, welcher *c* ringformig umschließt. Das Gut wird bei *e* in den Vorwarmeraum *c* geführt und durch die aus dem Reaktionsraum kommenden Gase, evtl. auch von andern vorgewarmt, es gelangt dann in den elektrisch geheizten Reaktionsraum *b*, der mit passenden Mischvorrichtungen (z. B. gelochte Scheidewande) ausgerüstet ist, durch welche das Gut uber den Gesamtquerschnitt des Raumes möglichst gleichmaßig verteilt wird. Das fertige Produkt wird bei *g* abgeführt und gelangt in den Sammelraum *h*, der mit einer verschließbaren Öffnung *i* fur die Entnahme versehen ist. Der Stickstoff wird im Gegenstrome bei *k* in *h* eingeleitet, gelangt durch *g* und *b* nach *c* und wird von dort in den Heizraum *d* gefuhrt. Das Kohlenoxyd des erhaltenen Gasgemisches dient hier zur Vorwärmung von *c*, und wird in *d* selbst oder außen vollends verbrannt. Aus dem dabei entstehenden Kohlensaure-Stickstoffgemisch wird der Stickstoff durch Absorption der Kohlensaure isoliert und in den Prozeß zurückgeführt [2]).

Die ubertriebenen Hoffnungen, welche manche auf die Zyanidverfahren setzten, scheinen sich bisher nicht verwirklicht zu haben, zwar haben einige Verfahren schon festen Fuß gefaßt, doch haben sie noch keine allzu bedeutenden Erfolge aufzuweisen gehabt. Die Öfen scheinen noch nicht ganz zufriedenzustellen. Abgesehen von technischen Schwierigkeiten, welche die Erhitzung zaher, schlecht wärmeleitender Massen auf 1000 Grad verursacht, bildet die Notwendigkeit, so große Materialmengen in stetem Kreislauf durchzutreiben ein technisches Hindernis, welches diese Verfahren, als Ammoniakverfahren weniger rationell erscheinen laßt [3]). Wenn auch von vielen Seiten [4]) die Ansicht ausgesprochen wird, daß den Zyanidverfahren die Zukunft gehore, so gehort ihnen doch die Gegenwart noch nicht

---

[1]) D R P 359 773 (1922)

[2]) D R P 305 612

[3]) A z B. Caro, Chem. Ind. 1927 S 182

[4]) In seinen bekannten Berichten (J Ind Eng Chem IX, 833 ff) gibt z B Parson der Ansicht Ausdruck, daß der Stickstoff auf diesem Wege billiger gebunden werden konnte, als nach irgend einem andern synthetischen Prozeß, und daß die Zyanidverfahren fur den Stickstoffmarkt der Welt noch sehr in Betracht kommen werden

Nachträge und Ergänzungen.

Carborundum und Korund.

Ein Vorschlag von Reitz, bei der Carborundumherstellung Fluorverbindungen als Katalysatoren zu verwenden, dürfte schon wegen der erheblichen Komplikationen, welche die dann erforderliche Umschließung des Ofens zur Verhinderung des Auftretens schädlicher Gase verursachen muß, kaum besondere technische Vorteile bieten (D. R. P. 431 759).

Hat die Fabrikationsweise des Carborundums in den letzten Jahren keine wesentlicheren Änderungen erfahren, so wird die Verwendung des Produktes eine immer vielfältigere, besonders, seitdem man allerhand Formkörper aus Carborundum herzustellen versteht (Tiegel, Mahlsteine, segmentförmige Mahlsteine für Holzschliff u. dgl. mehr hochfeuerfeste Stoffe [1]) usw.), welche den gestellten Ansprüchen gut entsprechen. Gebr. Siemens & Co. stellen Formkörper beispielsweise dadurch her, daß sie Carborundumpulver mit einem Bindemittel (z. B. Tragant evtl. unter Wasserglaszusatz) zu einer plastischen Masse anmachen und durch eine Strangpresse treiben (D. R. P. 438 065).

An neuen analogen Produkten, deren Fabrikation in Angriff genommen wird, sind Zirkonkarbid (U. S. A Pat. 1 576 275) und Borkarbid (D R. P. 408 354) zu nennen, deren ersteres nach dem angeführten, von Hartmann herrührenden Patent in den Werken der Carborundum-Co. hergestellt werden soll, während die Darstellung des zweiten Produktes in einem deutschen Werke erprobt werden soll

Die Norton-Co. vereinfacht die Herstellung tonerdehaltiger Schleifmittel dadurch, daß sie der Tonerde, welche, wie sonst möglichst geringen SiO_2- und TiO_2-Gehalt aufweisen soll, bis zu 15% Eisenoxyd zusetzt Dieser Zusatz erleichtert den Schmelzprozeß ohne, wie es heißt, die Qualität des Produktes als Schleifmaterial herabzusetzen.

In diesem Zusammenhange ist auch auf das wichtige Verfahren Haglunds hinzuweisen[2]), welches die Herstellung reiner Tonerde im elektrischen Ofen anstrebt Versuche, welche im Lautawerk ausgeführt worden sind, sollen ergeben haben, daß das Verfahren nicht nur wirtschaftlicher sei, sondern daß es auch die Aufbereitung ärmerer Bauxite als nach anderen Verfahren noch ermöglicht

Der Bauxit soll dazu in Gegenwart von Aluminiumsulfid im kontinuierlich betriebenen elektrischen Ofen mit soviel Kohlenstoff behandelt werden, als

---

[1]) cf Kleinschmidt, Tonindustrie-Ztg 1925 S 1277

[2]) D R P 407 927 Schweiz Pat. 107 250 F Pat 567 481, 596 293 Ind Engin Chem. 1926 Einen Vorläufer findet das Verfahren von Halvorsen Norw Pat 21 010

zur Reduktion seiner Verunreinigungen (hauptsachlich Eisenoxyde, Kieselsaure usw.) erforderlich ist. Wahrend reines Aluminiumoxyd erst bei 2200 Grad schmilzt, liefert das im H a g l u n d-Ofen gebildete Gemisch mit 15—25% Aluminiumsulfid eine bei der Temperatur des Ofens dunnflussige Schmelze, welche sich leicht abstechen, von den gleichzeitig entstandenen Silizium-Eisenlegierungen trennen laßt usf. Durch Behandeln der abgekühlten, erstarrten und zerkleinerten Schmelze mit Wasser bildet das Aluminiumsulfid Aluminiumhydroxyd, während Schwefelwasserstoff entweicht Das gewonnene Produkt wird weiter mechanisch aufbereitet und mit warmer Schwefelsaure gereinigt, der Schwefelwasserstoff für Aluminiumsulfidherstellung oder Schwefelgewinnung verwendet. Das Produkt soll nur

0,02% SiO_2,
0,18%—0,26% TiO_2,
0,16%—0,20% S,
0,0% —0,12% Fe_2O_3

enthalten Bei billiger Kraft sollen die Herstellungskosten etwa 75 % derjenigen betragen, welche nach dem B a y e r-Prozeß aufzuwenden sind.

Zu erwähnen sind auch die aussichtsvollen Versuche der Herstellung von sog. S c h m e l z - Z e m e n t , welche greifbare Resultate zu liefern beginnen. Da diese Verfahren erst in ihrer Entstehung begriffen sind und sich noch nicht vollstandig überblicken lassen, ware es verfruht, sie eingehender zu beschreiben.

Kalziumkarbid.

Die Gesamtproduktionsfahigkeit Deutschlands an Kalziumkarbid wird auf 500 000 t im Jahre geschatzt, die wirkliche Produktion blieb in den letzten Jahren hinter dieser Zahl zuruck Der Eigenbedarf fur autogene Schweißung soll auf 60—70 000 t im Jahre gestiegen sein, etwa 40—50 000 t werden zur Herstellung organischer Produkte uber Azetylen verbraucht, rund 300 000 t können auf Kalkstickstoff verarbeitet werden Die Ausfuhr ist von 12 000 t im Jahre 1925 auf 8450 t im Jahre 1927 zuruckgegangen, doch durfte dies hauptsachlich darauf zuruckzufuhren sein, daß der am starksten importierende Staat, Großbritannien, mehr Karbid aus Norwegen und weniger aus Deutschland eingefuhrt hat

Norwegen, welches über sechs Karbidwerke verfugt, stellt etwa 100 000 t her, wovon etwa ein Drittel, und zwar hauptsachlich nach England ausgefuhrt der Rest zum größten Teil auf Kalkstickstoff verarbeitet wird.

Schweden erzeugt etwa 45 000 t, Frankreich 110 000 t und verwendet davon etwa 40 000 t fur Zyanamidherstellung, 10 000 t fur Essigsaurebereitung, seine Ausfuhr an Karbid ist von 11 700 t im Jahre 1925 auf 18 700 t im Jahre 1926 gestiegen, doch dürfte diese Steigerung eher auf den Geldstand als auf technische Momente zuruckzufuhren sein

Die Schweiz ware imstande, etwa 120 000 t zu erzeugen, doch erreicht ihre wirkliche Produktion nur ein Drittel dieser Menge Dagegen hat sich die Karbidproduktion Polens von 1923—1927 verdreifacht (von 35 000 auf zirka 100 000 t)

Die Verwendung der S o d e r b e r g-Elektroden bewahrt sich dauernd und wird immer allgemeiner, diese wichtige Erfindung wird auch fortlaufend

in manchen Einzelheiten ausgebildet, so strebt die Eigentümerin des Verfahrens nach dem D R. P. 420 035 an, eine noch bessere Verbindung der neu aufgestampften Masse mit dem oberen Teil der Elektrode zu erzielen, nach dem Schweiz. Pat. 111 653 eine Masse zu verwenden, welche ohne vorheriges Stampfen durch bloße Wirkung der Ofenwarme ohne Druckanwendung zusammensinkt und eine dichte, feste Elektrodenkohle dabei liefert. Die Alex. Wacker-Gesellschaft will die beim Brennen entstehenden Gase nicht mehr durch Locher im Mantel, sondern durch ein Röhrensystem ableiten, welches beim Aufstampfen der Elektrodenmasse ausgebildet wird und das die Gase nach innen, statt nach außen, sodann aber aufwärts führt (D. R. P. 409 029).

Die Bestrebungen, den Ofenbau weiter wesentlich zu verbessern, insbesondere vollig abgedeckte Öfen in Betrieb halten zu können, haben keinen bedeutenderen Fortschritt zu verzeichnen und so halten sich die Neuerungen der allerletzten Zeit in engen Grenzen, in der Ausbildung mancher Details, z. B. der Verstellvorrichtungen fur Elektroden (cf. z. B. D. R. P. 428 631) der Bauart der Pfannen für den Abstich usf.

Kalkstickstoff.

Deutschlands Erzeugung an Kalkstickstoff beträgt nach Frank über 100 000 t N, diese Menge wird fast restlos in Deutschland selbst für Düngezwecke verwendet, deckt etwa 27% seines Gesamtstickstoffbedarfes (390 000 t) und erreicht zirka 18% der Gesamterzeugung an Stickstoffdüngemitteln.

Die nachstgroßte Produktion dürfte unter den europaischen Staaten Polen, unter den außereuropaischen Japan und Canada aufweisen. Ersteres stellt etwa 100 000 t her und ebensoviel durfte in der American Cyanamide-Co in Niagara Falls erzeugt werden. Dagegen stellen die Vereinigten Staaten keinen Kalkstickstoff her, obwohl sie uber die großte Kalkstickstoffanlage der Welt, der Fabrik Muscle Shoals verfugen. Diese, zu Ende des Krieges gebaute Anlage stand vielmehr nur durch kurze Zeit in Betrieb und wurde schon 1919 stillgelegt

Nur ein Teil des erzeugten Kalkstickstoffs wird als solcher abgesetzt und verwendet, ein großer Teil wird in den meisten Landern in Ammoniak- bzw. in Ammoniaksalze ubergefuhrt (s Seite 198 ff.), doch wird die Konkurrenz des Kontaktverfahrens immer fuhlbarer. Immer wichtiger wird aber die Herstellung von Harnstoff aus Kalkstickstoff. Außer der I G erzeugt jetzt auch die Union Carbide-Co in Niagara-Falls Harnstoff aus Kalkstickstoff in einer Versuchsanlage nach dem Lidholm-Verfahren. Letzteres setzt zunachst Cyanamid in bekannter Art aus dem Kalkstickstoff mittels Kohlensaure in Freiheit, fuhrt aber die Hydratisierung der wenig bestandigen Cyanamidlosung moglichst rasch mittels etwas Schwefelsaure aus Die Schwefelsaure wird dann neutralisiert, die Losung abfiltriert, zu einem Sirup eingedickt, welcher zur Hauptsache aus geschmolzenem Harnstoff besteht usw. Das Produkt, welches die genannte Gesellschaft erzeugt, enthalt etwa 44% Gesamtstickstoff (davon freilich 1% in Form von Dizyandiamid).

In der Schweiz wird ein Phosphat-Harnstoff-Dungemittel. „Phosphazot" aus Kalkstickstoff hergestellt, andere Mischdünger werden durch Zufügen einer geglühten Mischung von Rohphosphat, oder Thomasschlacke, Kaliumsalz und organischen Massen hergestellt (z. B. U. S. A. Pat. 1 598 638), durch Mischen mit Superphosphat und Ammoniumsulfat (U. S. A. Pat. 1 599 226) usf. Nicht jede derartige Mischung ist aber mit Vorteil zu verwenden, so haben J a c o b und B r a h a m [1]) z. B. nachgewiesen, daß ein Zusatz saurer Phosphate dazu führt, daß Kalkstickstoff zu großem Teil beim Lagern in Guanylharnstoff und Dizyandiamid ubergeht, welch letzteres nicht nur als Dungemittel unwirksam bleibt, sondern bei hoheren Gehalten (uber 5%) sogar schädlich, wenn nicht geradezu giftig wirkt. Demgemäß wird die von mehreren Seiten ausgesprochene Forderung immer mit großerem Nachdruck wiederholt, man möge den Dungewert eines Kalkstickstoffs nicht allein nach seinem Gesamtstickstoffgehalt beurteilen.

Über die Herstellung von Zyaniden aus Kalkstickstoff siehe weiter unten.

Auch Stickoxyde sucht man aus Kalkstickstoff herzustellen, indem man ihn mit Luft oder Sauerstoff, gegebenenfalls bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern (z. B. Kupferoxyd), bei etwa 400 Grad verbrennt.

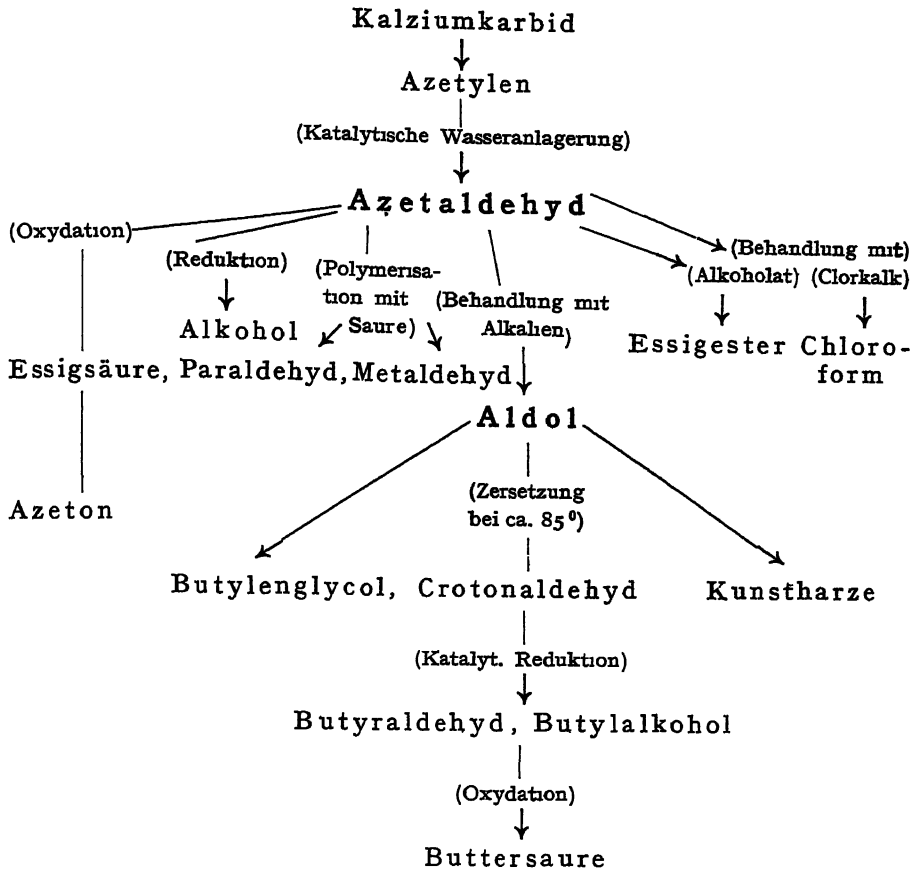
Azetylenverwertung.

In steter Fortentwicklung steht auch die Industrie organischer Stoffe, welche Azetylen aus Ausgangsstoff benutzen. Die Darstellung von Azetaldehyd aus Azetylen, welche seit 1916 in sehr großem Maßstabe ausgeführt wird, stellt heute ein gut ausgebildetes Verfahren vor, der große Bedarf an Azeton und Essigsaure hat die industrielle Entwicklung dieser Synthese sehr gefördert, welche in Burghausen von der A l e x W a c k e r - G e s ., in Knapsack, Visp (Elektrizitatswerk L o n z a) in Villadossola (Italien), Bozel (Frankreich), Montreal (Canada, C a n. E l e c t r o P r o d u c t s Co.) u. s. f. ausgeübt wird Gegenwartig dürfte Überproduktion vorhanden sein. Man arbeitet mit Azetylenüberschuß bei 50—80 Grad in Quecksilbersalzhaltiger Schwefelsaure von 15—35 $^{0}/_{0}$. Der Quecksilberschlamm, welcher mit der Zeit ausfallt, wird zur Regenerierung des Katalysators entweder durch Erhitzen und Trocknen in metallischen Regulus uberfuhrt und dann oxydiert, oder die Regenerierung findet während des Prozesses selbst durch Ferrisalz statt

Die nachfolgende Ubersicht faßt die wichtigsten Methoden der Weiterverarbeitung des Azetaldehyds zusammen, deren detailliertere Besprechung in das Gebiet der organischen Technologie fallen wurde

Aus allen diesen eifrig geforderten Bestrebungen, Kalziumkarbid bzw Kalkstickstoff in andere Verbindungen uberzufuhren bzw zu veredeln kann man ermessen, welch harten Kampf diese Industrie gegen die Kontaktverfahren zu bestehen hat, der Erfolg, welchen ein großer Teil dieser Bestrebungen heute schon aufzuweisen hat, beweist aber, daß dieser wichtige elektrothermische Prozeß kaum mehr aus seiner Stellung zu verdrangen sein wird.

---

[1]) Ind Eng. Chem XVII S 64

Die Oxydation des Luftstickstoffs.

Wie der Kalkstickstoff hat auch die Luftsalpetersaure einen harten Kampf gegen die Kontaktverfahren zu bestehen, welche immer mehr und mehr an Boden gewinnen. Wenn auch die Chancen gegenwärtig fur letztere bessere sind, so behauptet sich doch die Luftsalpetersaure-Industrie unter wirtschaftlich günstigen Bedingungen (1926 wurden uber 40 000 t gebundener N_2 auf diesem Wege hergestellt) und es ist bei der Einschätzung ihrer Aussichten fur die Zukunft nicht außer Betracht zu lassen, daß sie noch große Moglichkeiten in sich birgt; denn die wirklich erzielten Ausbeuten (60—90 g HNO_3 pro Kilowattstunde — letzteres bei Sauerstoffzusatz, s. S. 272) sind gering, eine wesentliche Verbesserung derselben erscheint theoretisch durchaus nicht ausgeschlossen, es wurde dazu bloß genugen eine Entladungsform zu erzeugen, in welcher die Gase eine höhere Temperatur — etwa 4200 Grad oder mehr annehmen — und das dieser Flammentemperatur entsprechende Gleichgewicht auch wirklich zu retten. Allerdings ist das praktisch bisher nicht gelungen und der relativ geringe Fortschritt, welcher im letzten Jahrzehnt nach dieser Richtung

zu verzeichnen ist, laßt nicht nur die große Schwierigkeit dieser Aufgabe ermessen, er läßt auch den Zweifel daran, daß es gelingen wird, dieses Ziel in absehbarer Zeit zu erreichen, immer starker werden

Die neuesten Bestrebungen haben in der Tat nach dieser Richtung kaum einen nennenswerten Fortschritt zu verzeichnen, 90 g scheint die Maximalausbeute zu bleiben, welche sich mit den heutigen Hilfsmitteln erzielen laßt, und nur in der Durchfuhrung der Oxydation und der Absorption der Ofengase sind Verbesserungen aufzuweisen, welche aber auch nicht sehr erheblich erscheinen. Unter diesen sind die Versuche anzuführen Silicagel zur Absorption der Salpetersaure zu verwenden und sie aus dieser in konzentrierterer Form wieder auszutreiben, es gelingt auf diese Art 80—90 proz. Salpetersaure zu gewinnen (D. R. P. 407 617).

In den Vereinigten Staaten von Amerika ist die Verwendung von Natriumnitrit zur Fleischkonservierung ab 1925 gestattet worden, weil es nachgewiesen werden konnte, daß das bisher verwandte Nitrat innerhalb des Fleisches zu Nitrit reduziert wird, und daß dieses die gesuchte konservierende Wirkung ausubt. 500—600 t werden zu diesem Zwecke verwendet und seine Herstellung gestaltet sich sehr einfach, weil man dazu die Ofengase bloß in einem gewohnlichen Dampfkessel abzukuhlen und in Sodalosung zu absorbieren braucht. Die S. 244 bzw. 256 genannte amerikanische Anlage arbeitet nach dieser Methode.

Interessant sind auch die Versuche Leucite mit Salpetersaure aufzuarbeiten, da das Kali dabei an eine für Dungezwecke wirksame Saure gebunden wird.

Nach Angaben von H. Pauling (Elektrische Luftverbrennung, Halle 1928) kostet eine 50 000 kW-Anlage (Pauling-Verfahren) ohne Kraftanlage) 7 500 000 Mk. Bei einem Kraftpreise von 1 Pfg die kW-Stunde betragen die jahrlichen Betriebsspesen (200 Arbeiter à 2000 Mk im Jahr) rund 6 500 000 Mk Bei 90 g HNO_3-Ausbeute pro kW-Stunden (allerdings dem Maximum des Erreichbaren) sollen 39 400 t HNO_3 in Form von 97—99% erzeugt werden, so daß sich die Selbstkosten pro Tonne auf 165 Mk stellen, bzw 0,744 Mk. pro Kilo gebundenen N (bei Zugrundelegung einer Ausbeute von 70 g wurde die Berechnung 213,4 Mk pro Tonne bzw 0,955 Mk pro kg N ergeben Die Kraftkosten, welche bei 1 Pfg pro kWh 111,42 Mk pro Tonne ausmachen, steigen bei bloß 70 g Ausbeute auf 142,86 Mk)

Unter denselben Voraussetzungen berechnet Pauling die Selbstkosten von 1000 kg Kalksalpeter von ca 12% N zu 98 Mk entspr 0,8 Mk pro 1 kg gebundenen N_2 (bei 70 g Ausbeute steigen diese Zahlen auf 120 Mk , bzw ca. 1 Mk pro 1 kg N_2)

Arbeitet man mit noch billigeren Wasserkraften, etwa mit einem Kraftpreis von 0,5—0,6 Pfg. pro kWh, dann gelangt man allerdings zu wesentlich geringeren Selbstkosten, etwa zu 0,5 Mk pro 1 kg gebundenen Stickstoffs, welcher den niedersten Selbstkosten der konkurrierenden Industrien entsprechen dürfte Hieraus lassen sich die Entwicklungsmoglichkeiten in groben Umrissen beurteilen, die bedeutender werden wurden, wenn man die Kilowattausbeute noch wesentlich steigern konnte.

Zyanidverfahren.

Obgleich die Zyanidverfahren die Erfindertatigkeit dauernd anregen, scheinen sich die großen, an sie gestellten Erwartungen nicht zu verwirklichen.

Größere Beachtung wird der Herstellung von Blausäure gewidmet, welche die Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskabet aus einer trockenen Mischung von Stickstoff, Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoff im Birkeland-Eyde-Ofen erzeugen will, wobei dafur gesorgt sein muß, daß die Gase den Ofen nicht mit einer 600 Grad ubersteigenden Temperatur verlassen und mit keinen Wanden in Beruhrung kommen, welche uber 400 Grad heiß sind.

Die Roessler & Hasslacher Chemical Co. will gleichfalls nach dem U. S. A. Pat. 1 562 684 Blausäure im elektrischen Ofen herstellen. Sie verwendet dazu einen mit granuliertem Graphit beschickten Schachtofen mit einer Bodenelektrode und einer durchbohrten Vertikalelektrode, durch deren Bohrung Wasserstoff und Stickstoff eingeleitet und Graphit nachgeliefert wird.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika werden mehrere tausend Tonnen verflussigter Blausaure jahrlich zur Schadlingsbekampfung angewandt, die freilich zum großten Teil aus Zyaniden hergestellt wird. Gefahrliche Explosionen derartiger mit Blausaure gefullter Flaschen, die vorgekommen sind, haben Untersuchungen angeregt, welche ergeben haben, daß spontane Polymerisationen und Zersetzungen vorkommen, daß diese durch Vorbehandlung mit Alkali begunstigt werden (durch eine Vorpolymerisation ?), daß sie aber durch Zusatze von Chlorkohlensaureestern oder Aufsaugen der Blausaure in einem gebrannten Pulvergemisch von Kieselsaure und Ton (Diagrieß) verhindert, oder wenigstens wesentlich herabgesetzt werden.

Die eigentlichen Zyanidverfahren haben wenig neue Erfolge zu verzeichnen, die British Cyanides Co. Ltd. hat infolge der Preissenkung der Zyanide (welche unter Vorkriegspreisen liegen) ihren Betrieb aufgegeben und auch die in Schweden mit dem Thorssel-Verfahren gemachten Erfahrungen scheinen nicht zu entsprechen Dagegen werden Verfahren zur Herstellung von Zyaniden aus Kalkstickstoff ausgearbeitet und erprobt

Die American Cyanamide Co soll schon betrachtliche Mengen Zyanid auf einem solchen Wege herstellen und im Wettbewerb mit den anderen Zyanidgewinnungsverfahren erfolgreich bleiben Die betreffenden Verfahren bestehen darin, daß Kalkstickstoff mit einem Flußmittel (CaO und NaCl mit Karbid nach Landis, Soda nach dem Verfahren der Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, NaCl nach Caro und Frank usw) erhitzt wird Die Erhitzung findet nach Landis im elektrischen Ofen statt, auch Caro und Frank wollen (Österr. Pat. 101 316) das pulverformige Gemisch durch einen Lichtbogen durchfallen lassen und knapp darunter auf einer gekuhlten Flache zum Erstarren bringen, wahrend bei Sodazusatz eine Erhitzung auf 500—600 Grad ausreichend sein soll Bei Gegenwart von Eisen entsteht auch Eisenzyankali, bei Gegenwart von Schwefel Rhodan. Die Rohzyanidlosungen sind selten rein genug, sie mussen, falls sie zum Ausziehen von Edelmetallen aus Erzen dienen sollen, besonders sorgfaltig von Sulfid gereinigt werden, welches fast immer in ihnen enthalten ist und das bei diesem Prozesse sehr schadlich wirkt, doch scheint die Reinigung relativ einfach und vollstandig genug zu sein.

Auch die Herstellung von Blausaure aus Kalkstickstoff wird angestrebt, sie soll nach dem D. R. P 417 018 durch Behandlung von Kalkstickstoff mit Wassergas bei 500 Grad erreichbar sein Es steht daher zu erwarten, daß sich dem Kalkstickstoff auch bei der Herstellung von Zyaniden neue Perspektiven eroffnen

Autorenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

Band XXV. **Die Herstellung der Alkalibichromate.** Von Chemiker-Ingenieur L. W i c k o p. Mit 35 Abbildungen. 5,—

Band XXVI. **Die Anwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textilindustrie.** Von Dr. F. E r b a n. 2. Aufl. in Vorbereitung.

Band XXVII. **Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen.** Von Dr.-Ing. H. K e l l e r m a n n. Mit 33 Abbildungen. 4,40; gebunden 5,30

Band XXVIII. **Die Fabrikationen von Bittersalz und Chlormagnesium als Nebenbetriebe der Chlorkalium- und Kaliumsulfat-Fabrikation.** Von Chemiker Dr. A. B e r g e. Mit 15 Abbildungen. 2,40; gebunden 3,20

Band XXIX. **Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung.** Von Dr. J. T i l l m a n s. Mit 21 Abbildungen. 6,—; gebunden 6,90

Band XXX. **Die Fabrikation der Tonerde.** Von Chemiker Dr. A. B e r g e. 2. Auflage. Mit 20 Abbildungen. 3,80; gebunden 5,60

Band XXXI. **Das Zelluloid.** Von Dr. C. P i e s t, Obering. E. Stich und Dr. W. V i e w e g. Mit 78 Abbildungen. 7,80; gebunden 8,80

Band XXXII. **Die Herstellung der Sprengstoffe.** I. Teil Schwarzpulver, Chloratsprengstoffe, Schießbaumwolle, rauchschwache Schießpulver.: Von Chemiker A. V o i g t. Mit 35 Abbildungen. 7,20; gebunden 8,90

Band XXXIII. **Die Herstellung der Sprengstoffe.** II. Teil: Nitroglyzerin, Dynamit, Sicherheitssprengstoffe u. a. Von Chemiker A. V o i g t. Mit 11 Abbildungen. 6,—; gebunden 7,70

Band XXXIV. **Die Herstellung von Gärungsessig.** Gewinnung von Essigsaure, Milchsäure, Buttersäure durch Gärung. Von Dr. W. H o f f m a n n. Mit 25 Abbildungen. 3,—; gebunden 4,70

Band XXXV. **Die Fabrikation der Ultramarinfarben,** ihre Prufung und Verwendung in Industrie und Gewerbe. Von Ing.-Chemiker Direktor L. B o c k. Mit 23 Abbildungen. 7,50; gebunden 8,40

Band XXXVI. **Die Fabrikation der Bromsalze und Brompräparate.** Von Fabrikdirektor W. H ü t t n e r. Mit 6 Abbildungen. 2,40; gebunden 3,20

Band XXXVII. **Die Leuchtgas- und Wassergasindustrie.** Von Dr. M u h l e r t und Dr. G w o s d z. Mit 44 Abbildungen. 5,—; gebunden 6,70

Band XXXVIII. **Die technische Herstellung von Zellstoff.** Von Dr. R. S c h w a r z. Mit 48 Abbildungen. 4,20; gebunden 5,10

Band XXXIX. **Das Glas.** Von Dr. L. S p r i n g e r. Mit 20 Abb. 4,—; gebunden 4,90

Band XL. **Molybdän.** Von Dr. E. P o k o r n y. Mit 52 Abb. 23,80; gebunden 25,70

Band XLI. **Buntfarbenfabrikation.** Von Dr. B o c k. 7,70, gebunden 9,40

Band XLII. **Die Industrie der Dachpappe und verwandter Stoffe.** Von Dr. H. M a l c h o w und Dr. W. M a l l i s o n. 7,50; geb 9,30

Band XLIII. **Verdichtete und verflüssigte Gase.** Von Dr. K. D r e w s. Mit 38 Abbildungen.

Band XLIV. **Die aktive Kohle, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. O. K a u s c h, Ob.-Reg.-R. Mit 53 Abbildungen. 21,50, geb. 23,50

Band XLV **Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs.** Von Dr. C E b e l.

Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien.

Herausgegeben von Patentanwalt L. Max Wohlgemuth, Berlin.

Band I. **Laboratoriumsbuch fur den Eisenhutten- und Stahlwerkschemiker.** Von Ingenieur-Chemiker A. K r o p f. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. 5,20; gebunden 6,90

Band II. **Laboratoriumsbuch fur den Metallhuttenchemiker.** Von Dipl.-Ing. H. N i s s e n s o n 2. Auflage. 3,50; gebunden 4,30

Band III. **Laboratoriumsbuch fur die Industrie der Riechstoffe.** Von Chemiker Dr. O. S i m o n 2. Auflage. Mit 5 Abbildungen. Im Druck

Band IV. **Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen, Ingenieure und technische Reisende in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- und Papierfabriken.** Von Dr. F. Erban. Mit 21 Abbildungen. 4,—; gebunden 4,90

Band V. **Laboratoriumsbuch für die Erdöl-Industrie.** Von Dr. R. Kißling. 2. Auflage. Mit 22 Abbildungen. 3,—; gebunden 4,70.

Band VI. **Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie.** Braunkohlengruben, Braunkohlenteer-Schwelereien und Destillationen, Paraffin- und Kerzenfabriken, sowie Ölgasanstalten. Von Dipl.Ing. Prof. Dr. Ed. Graefe. 2. Auflage. Mit 64 Abbildungen. 5,40; gebunden 6,30

Band VII. **Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase.** Von Dr. K. Urban. Mit 24 Abbildungen. 1,50

Band VIII. **Einrichtung von analytischen Laboratorien und allgemeine Operationen.** Von Dr. V. Samter. Neu bearbeitet von Dipl.-Ing. E. Schuchard. 2. Auflage. Mit 62 Abbildungen. 2,20; gebunden 3,70

Band IX. **Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie.** Von Dr. F. R. von Arlt. Mit 33 Abbildungen. 3,60; gebunden 4,90

Band X. **Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie.** Von Dr. H. Bollenbach. Mit 27 Abbildungen. Im Druck!

Band XI. **Laboratoriumsbuch für den klinischen Chemiker.** Von Dr. R. Tandler. Mit 10 Abbildungen. 4,50

Band XII. **Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie.** Von Dr. L. Tietjens. 2. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,60; gebunden 3,40.

Band XIII. **Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie.** Von Dr. C. von Hohorst. Nebst einem Kapitel: Kunstdüngerindustrie. 4,50

Band XIV. **Die Untersuchung der Fette und Öle.** Von Dr. J. Marcusson. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. 8,20; gebunden 9,90

Band XV. **Analytische Schnellmethoden.** Von Dr. V. Samter. Neu bearbeitet von Dipl.-Ing. E. Schuchard. 2. Auflage. Mit 20 Abbildungen. 7,60; gebunden 8,60

Band XVI. **Keramisches Praktikum.** Anleitung zu keram. Laboratoriumsarbeiten auf chem. Grundlage. Von Dr. A. Berge. Mit 10 Abbildungen. 2. Auflage. 4,50; gebunden 6,10

Band XVII. **Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser.** Von Dr. J. Tillmans. Mit 19 Abbildungen. 9,50; gebunden 10,50

Band XVIII. **Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker.** Von Dr. G. Metge. 2. Auflage. 17,—; gebunden 19,—

Band XIX. **Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie.** Von Dr. L. Springer. 2. Auflage. 7,80; gebunden 9,50

Band XX. **Laboratoriumsbuch für die Weinuntersuchung.** Von Dr. P. Haße. Mit 26 Abbildungen. 5,—; gebunden 5,90

Band XXI. **Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie.** Von Dr. H. Hiller 2,—

Band XXII. **Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatzfaserstoff-Industrie.** Von Ing.-Chem. H. Jentgen. 4,—; gebunden 5,70

Band XXIII. **Laboratoriumsbuch für die Kokerei- und Teerproduktenindustrie der Steinkohle.** Von Dr. K. Keller. Durchgesehen von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Mit 28 Abbildungen. 4,50; gebunden 5,70

Band XXIV **Laboratoriumsbuch für die Sprengstoffindustrie.** Von Dr. P. Gunther. Mit 24 Abbildungen. 1,90; gebunden 3,40

Band XXV. **Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie.** Von Dr. H. Wolff. Mit 17 Abbildungen. 4,50; gebunden 6,20

Band XXVI. **Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie.** Von Dr. phil. J. Dehnicke. Im Druck!

Band XXVII. **Laboratoriumsbuch für die Kautschukindustrie.** Von Dr. St. Reiner.

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

Monographien über angewandte Elektrochemie.

Herausgegeben von Dr. ing. e. h., Dr. techn. c h., Dipl.-Ing. V. Engelhardt, Direktor der Siemens und Halske A.-G., Honorarprofessor an der Technischen Hochschule, Berlin.

Band I. **Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung.** Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 90 Abbildungen und 15 Tabellen. 5,40

Band II. **Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie.** Von Adolphe Minet, Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens Halske A.-G., Wien. Mit 57 Abbildungen. 6,—

Band III. **Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes.** Von Prof. Dr. Max Le Blanc. 5,—

Band IV. **Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis.** Von H. Nissenson, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft für Bergbau zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 Abbildungen. 2,40

Band V. **Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 101 Abbildungen. 6,80

Band VI. **Elektro-Metallurgie des Nickels.** Von Dr. W. Borchers, o Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 4 Abbildungen. 1,70

Band VII. **Cyanid Prozesse zur Goldgewinnung.** Von Manuel von Uslar, dipl. Hütteningenieur, unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein, Vorstand der elektro-chemische Abteilung der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 30 Abbildungen. 4,70

Band VIII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Technisch-konstruktiver Teil. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G Wien. Mit 266 Figuren und 64 Tabellen. 13,—

Band IX. **Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle.** Von H. Becker, Elektrochemiker Herausgeber von „L'Industrie Elektrochimique", Paris. Mit 83 Abbildungen. 6,40

Band X. **Die elektrolytische Raffination des Kupfers.** Von Titus Ulke, M. E. Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 86 Abbildungen. 8,—

Band XI. **Die Galvanoplastik.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 35 Abbildungen. 6,40

Band XII. **Die elektrochemische Industrie Deutschlands.** Von Dr phil. P Ferchland. Mit 4 Abbildungen und Tabellen. 3,—

Band XIII. **Carborundum.** Von Francis A. J Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 9 Abbildungen und 3 Tabellen. 2,—

Band XIV. **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G.. Wien Mit 13 Abbildungen und 2 Tabellen. 1,—

Band XV. **Künstlicher Graphit.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald: Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 14 Abbildungen und 5 Tabellen. 2,80

Band XVI. **Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. Mit 59 Abbildungen. 11,50

Band XVII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Theoretischer Teil. Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge. Von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 10 Abbildungen und 10 Tabellen. 5,20

Band XVIII. **Elektrolytische Verzinkung.** Von Sherard Cowper-Coles, London, Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G. Wien. Mit 36 Abbildungen und 9 Tabellen. 1,70

Band XIX. **Die elektrolytische Chlorratindustrie.** Von John B. C. Kershaw, F. I. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 39 Abbildungen und 3 Tabellen und einem Anhang, welcher die wörtliche Wiedergabe der wichtigsten Patente enthält. 5,80

Band XX. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** I. Teil: Verbindungen und Elemente. Von Professor Dr. Richard Lorenz. Mit 9 Abbildungen. 10,30

Band XXI. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** II. Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen, das Leitvermögen. Von Prof. Dr. Richard Lorenz. Mit 59 Abbildungen. 12.—

Band XXII. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** III. Teil: Elektromotorische Kräfte. Von Prof. Dr. Richard Lorenz. Mit 75 Abbildungen. Vergriffen!

Band XXIII. **Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden.** Von Dr. R. Lucion. Mit 181 Abbildungen und 7 Tabellen. 9,80

Band XXIV. **Die elektrochemischen deutschen Reichspatente.** Auszüge aus den Patentschriften, gesammelt, geordnet und mit Hinweisen versehen, von Dr. P. Ferchland, Berlin, und Dr P Rehländer, Charlottenburg. Mit 124 Abbildungen. 10,—

Band XXV. **Deutsches Patentrecht für Chemiker.** Von Dr. Julius Ephraim, Chemiker und Patentanwalt Berlin. 13,50

Band XXVI. **Elektrometallurgie des Eisens.** Von Dr. Bernhard Neumann, a. o. Professor a. d. Technischen Hochschule zu Darmstadt. Mit 89 Abbildungen. 8,20

Band XXVII. **Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod.** Von Dr.-Ing. Max Schlötter, Leipzig. Mit 18 Abbildungen. 2,40

Band XXVIII. **Die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie Großbritanniens** Von John B. C. Kershaw, F. J. C., London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 87 Abbildungen und 10 Tabellen. 6,—

Band XXIX. **Die englischen elektrochemischen Patente.** Auszüge aus den Patentschriften zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Berlin. I. Band: Elektrolyse. Mit vielen Abb. 7,—

Band XXX. **Thermoelemente und Thermosäulen.** Ihre Herstellung und Anwendung. Von Dr. Franz Peters, Professor an der Bergakademie zu Berlin. Mit 192 Abbildungen. 8,—

Band XXXI. **Elektrolytische Zähler.** Von Dr. Konrad Norden, Berlin. Mit 150 Abbildungen. 7,70

Band XXXII. **Die englischen elektrochemischen Patente.** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. II. Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 412 Abbildungen. 7,80

Band XXXIII. **Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika.** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach und Namenregister von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. I. Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate: Entladungen durch Gase. Mit 352 Abbildungen. 8.20

Band XXXIV. **Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Gewerbe und der Glas- und Quarzglaserzeugung** unter Berücksichtigung der neuesten wichtigeren Forschungen auf diesen Gebieten. Von J. Bronn, Direktor der Rombacher Hüttenwerke. Mit 198 Abbildungen und 2 Tafeln. Zweite Auflage. Im Druck.